
Struktur und Magnetismus von Ferrocen und ferrocenhaltigen Polymeren in dünnen Filmen

Structure and magnetism of Ferrocene and Ferrocene-containing polymers in thin films

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Haiko Didzoleit aus Witten

Tag der Einreichung: 14.12.2015, Tag der Prüfung: 08.02.2016

Darmstadt 2016— D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn

2. Gutachten: Prof. Dr. Rudolf Feile



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik

Struktur und Magnetismus von Ferrocen und ferrocenhaltigen Polymeren in dünnen Filmen
Structure and magnetism of Ferrocene and Ferrocene-containing polymers in thin films

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Haiko Didzoleit aus Witten

1. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn

2. Gutachten: Prof. Dr. Rudolf Feile

Tag der Einreichung: 14.12.2015

Tag der Prüfung: 08.02.2016

Darmstadt 2016— D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-53170

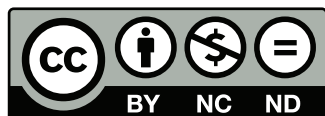
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5317>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Zusammenfassung

Ferrocen ist ein organometallischer Sandwichkomplex, der aus zwei Cyclopentadienylringen besteht, welche um ein Eisenatom koordiniert sind. Die besondere Eigenschaft des metallischen Kerns besteht in der Möglichkeit eine paramagnetische Suszeptibilität durch Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} auszubilden.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Struktur verschiedener ferrocenhaltiger Moleküle auf diese magnetische Suszeptibilität zu untersuchen. Im Zentrum der Untersuchung stehen dabei Ferrocensalze, sowie Polymere, bei denen Ferrocen entweder in Haupt- oder in einer Seitengruppe eingebaut ist.

Zunächst wird die Struktur von Ferrocen und Ferrocenium-Kationen in Kombination mit verschiedenen Oxidationspartnern mittels Röntgenweitwinkelstreuung untersucht. Dabei werden die kristallinen Strukturen des Ferrocens, wie auch die der Oxidationspartner und deren Mischkristalle betrachtet.

Im Anschluss wird die lokale Ordnung des ferrocenhaltigen, amphiphilen Diblock Copolymeren P2VP-PVFc untersucht. Dazu wird zunächst die Struktur der beiden Homopolymere P2VP (Poly(2-Vinylpyridin)) und PVFc (Poly(Vinylferrocen)) analysiert, sowie deren Änderung durch Oxidation bestimmt. Die Amphiphilität des Diblock Copolymeren eröffnet weiterhin die Möglichkeit, dieses auf eine Wasseroberfläche aufzubringen und die sich an der Wasser/Luft Grenzfläche ausbildenden Strukturen zu beobachten. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen im Bulk, liegt hier eine durch die Grenzfläche induzierte zweidimensionale laterale Struktur vor, welche durch die Oberflächenkonzentration des Polymeren, sowie das Blocklängenverhältnis der Teilblöcke, beeinflusst werden kann. Das Grenzflächenverhalten der amphiphilen Diblock Copolymere, an der flüssig/gas Grenzfläche, wird durch zwei Modellsysteme beschrieben. Das erste System besitzt einen großen hydrophilen Block P2VP und einen kleinen ferrocenhaltigen, hydrophoben Block PVFc. Das zweite System, mit zwei Blöcken ähnlicher Länge, besteht aus Poly(ferrocenylsilan)-b-Poly(2-Vinylpyridin) PFS-P2VP. Neben einer Amphiphilität besitzt der PFS Block die Fähigkeit im Bulk lamellar zu kristallisieren. Diese Fähigkeit dient als Grundlage zur Erzeugung von lamellaren Schichten an der flüssig/gas Grenzfläche. Als Messmethode wird die Röntgenreflektometrie an der flüssig/gas Grenzfläche eines Langmuirtrogs verwendet. Damit wird neben dem Phasenverhalten, entlang der Kompressionsisothermen, auch die Struktur senkrecht zur Oberfläche analysiert. Das Verhalten des Polymeren an der Grenzfläche folgt einer Potenzabhängigkeit, die sich entscheidend auf die übertragene Strukturen auswirkt. Da eine Oxidation eines Langmuirfilms, mit den hier verwendeten Systemen, nicht möglich ist, wird der Film an der Grenzfläche mittels Langmuir-Blodgett Technik auf ein festes Substrat übertragen und durch Rasterkraftmikroskopie, oder *atomic force microscopy* kurz AFM genannt, die Oberflächenstruktur, und mittels Röntgenreflektometrie, die Struktur der übertragenen Monolagen, untersucht. Die mittels Mehrschichtmodell beschriebenen Systeme werden durch eine Iodatmosphäre oxidiert und die resultierende Änderung der Schichtstruktur wird mit den Ergebnissen der Bulksysteme verglichen. Schließlich wird die Frage nach dem Magnetismus der untersuchten Systeme gestellt und mittels SQUID Magnetometrie (Super Quantum Interference Device) untersucht. Durch die Sensitivität des Messverfahrens und die daraus resultierende Anfälligkeit für Störeinflüsse wurde im Rahmen dieser Arbeit das verwendete Analyseverfahren optimiert und für kleine Signale erweitert um eine detaillierte Differenzierung des Messsignals der Probe von weiteren Beiträgen zu ermöglichen. Die untersuchten Systeme der Ferrocensalze werden im Hinblick auf die Veränderung des magnetischen Moments durch Oxidation betrachtet und der Einfluss der molekularen Umgebung auf die Magnetonenzahl des Systems wird vorgestellt. Die magnetischen Beiträge der Diblock Copolymere werden analog betrachtet und als lineare Abhängigkeit von dem Verhältnis der oxidierten zu der Gesamtzahl der vorhandenen Ferrocenkomplexe untersucht. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Messungen an den übertragenen Mehrschichtsystemen vorgestellt und diskutiert.



Abstract

Ferrocene is a metal-organic sandwich complex, consisting of two cyclopentadienylrings, which are coordinated around an iron atom. The ability of the metallic core is the formation of a paramagnetic susceptibility by oxidation from Fe^{2+} to Fe^{3+} .

In this work the structural impact of different ferrocene-containing molecules on the magnetic susceptibility is investigated. In focus are ferrocene salts and polymers with ferrocene complexes in the main or side chain.

At first the structure of ferrocene and ferrocene-cations in combination with different oxidation agents is investigated by wide angle x-ray scattering. In this process the crystalline structures of ferrocene, their oxidation partners and the mixed crystals are determined.

Subsequent the local order of ferrocenecontaining, amphiphilic diblock copolymers PVFc-P2VP is examined. Initially the structure of the homopolymers P2VP and PVFc is analysed, as well as the change by oxidation. The amphiphilic character of the diblock copolymer establishes the possibility to be spread on a liquid surface and to survey the structures at the air/water interface. In contrast to the previous bulk analysis the structure at hand is a two dimensional lateral structure, which can be influenced by the surface concentration and the ratio of blocklength of the polymers. The interface behaviour of the amphiphilic diblock copolymers is represented by two model systems. The first system consists of a large hydrophilic block and a smaller block of hydrophobic, ferrocene-containing block. The second system, with two blocks of similar length, consist of PFS-P2VP. Besides the amphiphility the PFS block crystallises in bulk into a lamellar structure. This ability is the basic principle to the creation of lamellar layer at the air/water interface. The investigation is realised by x-ray reflectometry on a langmuir monolayer system. Thereby the structural investigation along the compression isotherm of a langmuir film can be in situ investigated along the z-axis, perpendicular to the surface. The interface behaviour describes a power-law, which is a crucial influence to the transferred structures. Since it is not possible to oxidise a monolayer on a liquid surface, the monolayer has to be transferred onto a solid substrate by the Langmuir-Blodgett technique and the surface structure is investigated by atomic force microscopy in combination with x-ray reflectometry along the z-axis. The systems, described by a multilayer model, are oxidised by an iodine atmosphere and the changes in the layer structure are observed and compared with the results form the bulk systems. Finally the magnetism is observed by SQUID magnetometry. Due to the high sensitivity of the method, the analysis procedure has to be extended to decompose sample signal from disturbances by other sources. The ferrocene salts are investigated with respect to changes in the magnetic susceptibility by the oxidation process and the influence of the molecular surroundings is considered. The magnetic contribution of the diblock copolymers are analogical investigated and can be found as proportional dependence of the oxidation by the percentage of oxidised ferrocene to total amount of ferrocene in the sample. Subsequent the results of magnetic experiments on transferred multilayer systems is presented and discussed.



Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	1
I. Einleitung	3
II. Experimentelle Grundlagen	7
2. Struktur in amphiphilen Systemen	9
2.1. Polymere	9
2.2. Amphiphile Polymere	10
3. Monolagen amphiphiler Moleküle an Grenzflächen	13
3.1. Langmuir Monolagen - Ein Schnitt durch das Phasendiagramm	13
3.2. Isotherme Kompressibilität und Skalenverhalten	14
3.3. Langmuir-Blodgett - Monolagentransfer von flüssigen Subphasen auf feste Substrate	16
3.4. Langmuir Experimente und die Langmuir Blodgett Technik	17
4. Thermische Untersuchungen an kristallinen und amorphen Strukturen	19
4.1. Phasenübergänge	19
4.2. Differenzkalorimetrie	19
4.3. Experimentelle Realisierung	20
5. Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen und amorphen Strukturen	23
5.1. Streuung von Röntgenstrahlen	23
5.2. Experimentelle Realisierung der Röntgenweitwinkelstreuung	31
5.4. Röntgenreflektometrie an planaren Oberflächen	34
5.5. Experimentelle Realisierung der Röntgenreflektometrie	44
6. Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle	51
6.1. Das magnetische Moment	51
6.2. Magnetismus in dünnen Schichten und an Grenzflächen	61
6.3. Magnetische Polymere	62
6.4. Messung von Magnetisierung und Suszeptibilität	64
III. Struktur und Phasenverhalten	73
7. Struktur von Ferrocen und Ferrocensalzen	75
7.1. Ferrocen	75
7.2. Ferroceniumtriiodid - FcI_3	77
7.3. Ferroceniumiodid - FcI	78
7.4. Magic blue in der Röntgenweitwinkelstreuung	81
7.5. Strukturuntersuchungen an Ferrocen und magic blue	82

7.6. Phasenverhalten von Ferrocen und Ferrocenhaltigen Strukturen	82
7.7. Zusammenfassung	85
8. Struktur in VFc und VFc-Polymeren	87
8.1. Vinylferrocen	87
8.2. Homopolymere	88
8.3. Diblock copolymer	89
8.4. PS-b-PI-g-PVFc	93
8.5. Zusammenfassung	93
9. Diblock Copolymere an der flüssig/Gas Grenzfläche	95
9.1. Probenpräparation	95
9.2. Charakteristika der Subphase	95
9.3. PVFc-P2VP	99
9.4. PFS-P2VP	106
9.5. Zusammenfassung	108
10. Diblock Copolymere auf festen Substraten	109
10.1. Präparation der Monolage und des Substrats	109
10.2. Oxidation	109
10.3. Analyse der übertragenen Schicht.	110
10.5. PFS-P2VP	117
10.6. Zusammenfassung	120
IV. Magnetismus	121
11. Magnetismus kristalliner Ferrocene und Ferrocensalze	123
11.1. Magnetische Aspekte von Ferrocen in der Literatur	123
11.2. Magnetische Suszeptibilität von Ferroceniumtriiodid ₃ - FcI ₃	126
11.3. Zusammenfassung	129
12. Magnetische Suszeptibilität von ferrocenhaltigen Polymeren	131
12.1. Polyvinylferrocene	131
12.2. Magnetismus in Polyvinylferrocen-b-Poly-2-vinylpyridin	133
12.3. Ausblick: Dünne Schichten	136
12.4. Zusammenfassung	139
13. Zusammenfassung	141
A. Anhang	143
A.1. Probenpräparation	143
A.2. Phasendiagramm eines Diblock Copolymeren	144
A.3. SQUID Fit Tool	145
A.4. Vollständige WAXS Profilinformationen	147
A.5. Tabelle des SQUID-Verstärkers	153

Bibliography	154
---------------------	------------

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AFM	atomic force microscopy
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
Fc	Ferrocen
LB	Langmuir-Blodgett
Magic Blue	Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonat
P2VP	Poly(2-Vinylpyridin)
PFS-P2VP	Poly(Ferrocenylsilane)-Poly(2-Vinylpyridin)
PFS	Poly(Ferrocenylsilane)
PI	Polyisopren
PS	Polystyrol
PVFc	Poly(Vinylferrocen)
SQUID	Super-Quantum Interference Device
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VFc	Vinylferrocen
WAXS	wide angle x-ray scattering
XRR	x-ray reflectivity



Teil I.

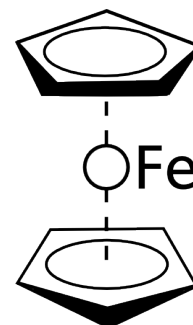
Einleitung



Einleitung

Ferrocen ist das bekannteste organometallische Metallocen. Der volle Name 'bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen' lässt schließen, dass die chemische Struktur aus einem Eisenatom mit zwei komplex angeordneten Ringen aus fünf Kohlenstoffatomen, den sogenannten Cyclopentadienylringen (Cp), besteht, wie in nebenstehender Abbildung angedeutet.

Zu Beginn der 1950er Jahre haben *Kealy und Paulson*^[61] sowie *Miller et al.*^[87] unabhängig voneinander Ferrocen synthetisiert. Keine der beiden Gruppen hat zu diesem Zeitpunkt diese ungewöhnliche Struktur dieser gelben, kristallinen Substanz korrekt erkannt. Strukturelle Untersuchungen von *Wilkinson et al.*^[133] und *Fischer et al.*^[36] haben zur Vorstellung eines komplex gebundenen Eisenatoms zwischen zwei Kohlenstoffringen, dem sogenannten Sandwichkomplex, geführt. Dieses Modell wurde 1953 von *Dunitz et al.*^[28] und *Eiland et al.*^[34] mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



Die darauffolgende Zeitspanne wurde als „Renaissance der anorganischen Chemie“ bezeichnet^[132], da sich ein völlig neues Forschungsgebiet eröffnet hatte. Für ihre „Pionierarbeit, die zur Entdeckung der Organometallischen Sandwichverbindungen geführt hat“ wurde Fischer und Wilkinson 1973 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Die magnetischen Eigenschaften des Ferrocenmoleküls wurde erstmals von *Mathis et al.*^[79] 1963 in *Journal of Chemical Physics* berichtet. Für Ferrocen wurde ein diamagnetisches Moment von $-125 \cdot 10^{-6}$ emu gemessen^[54]. Messungen der anisotropen Suszeptibilität haben gezeigt, dass von den 5 Elektronen des neutralen Kohlenstoffrings, 0,4 an das Metallatom abgegeben werden und dadurch eine Ladung von $-0,8e$ erhält^[27]. Wird an einen Kohlenstoffring eine weitere Verbindung gebracht, so wird die Symmetrie des Kohlenstoffrings gestört. Wird der Ferrocenkomplex durch Hinzugabe eines oxidierenden Reaktionspartners, wie z.B. Iod verändert, ionisiert der Eisenkomplex und ändert die Oxidationszahl von Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Dadurch entsteht ein paramagnetisches Moment, wie es von *Morrison et al.* 1973 beschrieben wurde^[90]. Weitere strukturelle Untersuchungen des magnetischen Moments wurde von *Ando et al.* an Polymeren durchgeführt^[8]. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine ferromagnetische Ordnung, die durch Verlust der Struktur zu einem Paramagneten wird.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Ferrocensalzen und ferrocenhaltigen Diblock Copolymeren an Grenzflächen. Weiterhin sollen die magnetischen Eigenschaften der Ferrocensalze bestimmt werden, und die Transferierbarkeit der magnetischen Eigenschaften der Diblock Copolymere auf dünne Schichten untersucht werden. Bedingt durch die verwendete Langmuir-Blodgett Technik ist eine Oxidation der Eisenkomplexe des Ferrocens erst nach dem Transfer der Monolagen auf das feste Substrat möglich. Anders als die Ferrocensalze bzw. die Diblock Copolymere im bulk, die durch eine direkte Mischung mit Oxidationsmittel oxidiert werden, kann die übertragene Monolage erst nach dem Transfer oxidiert werden und somit wird die Wirkung der Oxidation auf die strukturelle Ordnung der Filme ebenfalls analysiert.

Im Rahmen der Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz, kurz: LOEWE, explizit der Magnetismus als zentraler Punkt behandelt und eingehender untersucht. Weitere Arbeiten wurden hierzu von *Martin Kraska*^[65] an „Mesostrukturen an der flüssig/gas Grenzfläche“ und *Markus Appel*^[9] „Ring Rotation in Ferrocene and Ferrocene-Containing Polymers“ durchgeführt.

Struktur dieser Arbeit

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse beschreiben die Strukturen und die Charakterisierung von ferrocenhaltigen Monomeren und Polymeren im bulk und an der flüssig/gas Grenzfläche. Dabei steht der magnetische Einfluss der verschiedenen Oxidationszustände sowie der Einfluss der strukturellen Aspekte auf die magnetische Suszeptibilität im Vordergrund. Im ersten Teil werden die theoretischen

und experimentellen Grundlagen vorgestellt, die für diese Arbeit verwendet wurden. In Kapitel 2 werden die grundlegenden Eigenschaften von amphiphilen Molekülen gezeigt, die im Folgenden um die Diblock-Copolymere ergänzt werden, die im weiteren in dieser Arbeit verwendet werden. Kapitel 3 bezieht sich auf das Verhalten an flüssig/gas Grenzflächen und die Langmuir-Blodgett-Transfertechnik der dünnen Schichten auf feste Substrate. Die Details der Röntgenstreuung und die zugehörigen experimentellen Methoden werden in Kapitel 5 in Weitwinkelstreuung und Kleinwinkelstreuung unterschieden und im einzelnen vorgestellt. Da die Rohdatenbehandlung im Falle der Reflektometrie komplexer ist, wird diese ebenfalls detailliert vorgestellt. Thermische Übergänge werden mittels Differenzkalorimetrie untersucht, dessen Grundlagen in Kapitel 4 präsentiert werden und die zugänglichen Informationen um eine Temperaturachse erweitern. Da die Zielsetzung dieser Arbeit sich verstärkt auf magnetische Aspekte verschiedener Probensysteme bezieht, werden die Grundlagen des Magnetismus ausführlich in Kapitel 6 beschrieben. Um die Untersuchung der magnetischen Momente auch im Kleinsignalbereich zu ermöglichen wird als Instrument zur Magnetometriemessung das SQUID verwendet, da es für Pulver und Feststoffproben geeignet ist.

Im dritten Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt. Dabei wird zunächst in Kapitel 7 die Struktur von Ferrocen und Ferrocensalzen mittels Weitwinkelstreuung untersucht. Im folgenden Kapitel 8 werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an ferrocenhaltigen Polymeren gezeigt. In diesen beiden Kapiteln wird zusätzlich auf die thermischen Eigenschaften der Salze und Polymere eingegangen. Da die Untersuchung von Polymeren an Grenzflächen und in dünnen Filmen im Fokus dieser Arbeit steht, wird in Kapitel 9 das Verhalten von amphiphilen Blockcopolymeren an der flüssig/gas Grenzfläche vorgestellt. Nach der Übertragung auf ein festes Substrat werden die, mittels Langmuir-Blodgett Technik, übertragenen Mehrschichtsysteme in Kapitel 10 mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Die magnetischen Eigenschaften der zuvor vorgestellten Salze und Polymere werden in Kapitel 11 bzw. 12 analysiert und alle Ergebnisse abschließend in Kapitel 13 zusammengefasst.

Teil II.

Experimentelle Grundlagen



2 Struktur in amphiphilen Systemen

Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in den Bereich der amphiphilen Polymere geben. Dabei werden die für diese Arbeit wichtigsten Aspekte angesprochen und erläutert werden. Zu Beginn wird eine grundlegende Übersicht über Polymere im Allgemeinen erfolgen und im folgenden um Eigenschaften der Struktur erweitert.

2.1 Polymere

Makromoleküle sind in allen Bereichen des täglichen Lebens zu finden, sowohl in synthetischen als auch in natürlichen Produkten. Ein Polymer setzt sich aus einer kovalent gebundenen Wiederholung eines sogenannten Monomers zusammen. Die Verbindungen bestehen meist aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen. Das einfachste Polymer ist Polyethylen ($(C_2H_4)_n$), dessen Kohlenstoffatome sich zu einer langen Kette verbinden lassen und dadurch ein Makromolekül bilden. Neben den synthetischen Polymeren gibt es Biopolymere, die sich in vielen Bereichen der Natur finden lassen. Ein prominentes Beispiel ist die Gruppe der Polysaccharide, die in vielen Bereichen der Biologie zu finden sind, ein weiteres Beispiel ist Desoxyribonukleinsäure, die aus vier verschiedenen Monomeren besteht, welche die Grundlage allen Lebens bilden.

Für alle Polymere ist charakteristisch, dass sie keine Gasphase besitzen und der flüssige Zustand meist sehr viskos ist. Der feste Aggregatzustand wird in kristallin und amorph unterschieden, wobei viele Polymere eine amorphe Phase bevorzugen und nur teilweise eine Kristallisation zeigen, die zudem meist noch unvollständig ist, und als teilkristalline Struktur bezeichnet wird.

Polymere können nach der Ordnung und Art der Monomere aus denen sie aufgebaut sind unterschieden werden:

- **Homopolymere** bestehen nur aus einem Monomer, wie beispielsweise Polyethylen.
- **Copolymere** bestehen aus verschiedenen Monomeren die in geordneten Mustern oder statistisch verteilt angeordnet sind.

Block Copolymere sind Polymere die aus mindestens zwei unterschiedlichen „Monomeren“ bestehen. Eine Klassifizierung dieser scheinbar endlosen Möglichkeiten von Kombinationen, kann anhand der Architektur der jeweiligen Polymere durchgeführt werden.

Bindet sich eine lineare Kette des Typs A an eine Kette des Typs B, so spricht man von einem *linearen Diblock Copolymer* - AB. Durch Hinzufügen eines weiteren Blocks entsteht ein *lineares Triblock Copolymer* - ABA oder ABC.

Eine sternförmige Verzweigung wird *Dendrimer* genannt und kann zu Polymernetzwerken erweitert werden, die eine eigene Klasse von Polymeren beschreiben, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Monomere sind die resultierenden Polymere unterschiedlich in Größe und Struktur. So reichen die üblichen Längenskalen von einigen Nanometern bis hin zu Mikrometern. Die Charakterisierung der Morphologien erfolgt durch verschiedene Systemparameter z.B. Konformation der Monomere, Molekulargewicht, Temperatur und Löslichkeit. Bei Diblock Copolymeren spielt der Volumenanteil der Teilblöcke eine entscheidende Rolle und kann zu verschiedenen Strukturen führen. Abhängig vom Volumenanteil ergeben sich Lamellen, hexagonal angeordnete Zylinder, bikontinuierliche Gyroid-Strukturen oder kubisch angeordnete Mizellen. Für komplexere Blockcopolymere wurden wesentlich mehr Morphologien gefunden^[74].

Die meisten Polymere weisen eine Verteilung der Kettenlängen auf. Diese entspricht meist einer Gauß-Verteilung und lässt sich leichter über die Molmassen der einzelnen Ketten definieren. Die Breite der

Verteilung beschreibt die mögliche Abweichung der Molmasse einer Polymerkette von einem Mittelwert. Dabei wird zwischen Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n unterschieden. Je breiter die Molmassenverteilung ist, desto größer ist der Polydispersitätsindex, welcher sich aus dem Verhältnis von Massen- zu Zahlenmittel ergibt.

Die Kristallinität eines Polymers kann analog zur Kristallbildung bei Molekülen betrachtet werden. Dabei ist aufgrund der Länge der Polymere keine vollständige Kristallisation möglich und es entstehen sogenannte Domänen, die sich zwischen amorphen Bereichen befinden. Die Dimensionen dieser Domänen reicht dabei von kleinen Lamellen bis hin zu großen Sphärolithen.

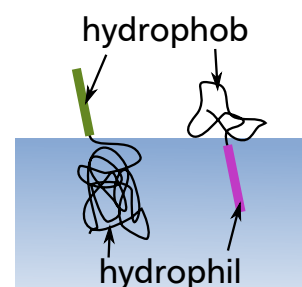
2.2 Amphiphile Polymere

Das Wort amphiphil kommt aus dem altgriechischen und bedeutet *beides liebend*, was die Eigenschaft des Moleküls ausdrückt sowohl einen hydrophilen, polaren Teil, als auch einen hydrophoben, nicht polaren Teil, zu besitzen. Das bekannteste polare Lösemittel ist, wie das Präfix *hydro* vermuten lässt, Wasser. Ein Beispiel für unpolare Lösungsmittel ist die Gruppe der Alkane, die aufgrund ihrer geringen Elektronegativität zwischen den Kohlenstoffen und Wasserstoffen keine effektive Polarität aufweisen. Mittels amphiphilen Substanzen ist es möglich nicht mischbare Stoffe zu vermischen und so unpolare Substanzen in Wasser zu lösen.

Amphiphile Moleküle können aus der Klasse der Lipide, Tenside oder Diblock Copolymere stammen. Ein Beispiel für die Klasse der Lipide ist *Lecitin*, das eine wesentliche Rolle beim Aufbau der Zellmembran eines Körpers spielt. *Tenside* werden oft im Zusammenhang mit Reinigungsmitteln gebracht, da ihre meist kurze Struktur (Oligomere) dazu geeignet sind, wasserunlösliche Verunreinigungen zu beseitigen. Amphiphile Polymere sind den Tensiden von der Funktionsweise nicht unähnlich, zeichnen sich jedoch durch eine größere Struktur aus.

2.2.1 Das Modellsystem der amphiphilen Diblock Copolymere

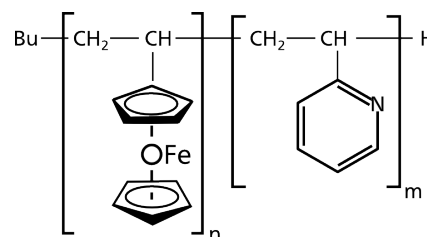
In dieser Arbeit wird das Verhalten von Diblock Copolymeren an der Luft/Gas Grenzfläche untersucht und deren amphiphile Eigenschaften dazu verwendet diesen Zustand zu transferieren. Dazu wird das Diblock Copolymer Poly(Vinylferrocene)-b-Poly(2-Vinylpyridin), auch PVFc-P2VP genannt, verwendet. Weiterhin wird Poly(Ferrocenyl-dimethyl-silan)-b-Poly(2-Vinylpyridin) (kurz PFS-P2VP) verwendet. Beide Polymere zeichnen sich durch ausgeprägte amphiphile Eigenschaften aus, da der Block des Poly(2-Vinylpyridin) hydrophil ist und dadurch gut vom Wasser gelöst wird. Die jeweiligen anderen Blöcke sind durch ihren Block aus Polyvinylferrocen bzw. Polyferrocenylsilan schlecht wasserlöslich und dienen hier als hydrophober Anker, dessen Volumenanteil im Vergleich zum gesamten Polymer eher klein ist. Eine mögliche Ausrichtung an der Wasseroberfläche für Polymere in der nebenstehenden Abbildung gezeigt. Beide Polymere werden im Folgenden kurz vorgestellt und deren wichtigste Eigenschaften werden präsentiert.



Poly(Vinylferrocene)-b-Poly(2-Vinylpyridin)

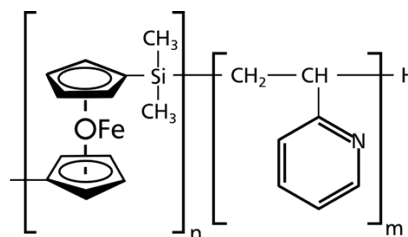
Bei diesem Diblock Copolymer besteht der hydrophobe Anker aus Vinylferrocen (PVFc), dessen Synthese von *Gallei et al.* [45] beschrieben wird. Vinylferrocen wurde erstmals in den 1950er Jahren synthetisiert und ist erst in den 1970er Jahren als Partner eines Block Copolymers verwendet worden. Darunter sind Poly(Styrol), Poly(metaacrylat), Poly(metamethylacrylat) [67], Poly(Propylensulfid) [99] und Poly(Vinylanthraxen) [113]. In jüngerer Zeit wurden Polyisoprene [30], Vinylpyridine [45] und Poly(ethylenoxide) verwendet. Die strukturellen Untersuchung zur Morphologie wurde meist mit Elektronenmikroskopie durchgeführt. Detaillierte Untersuchungen zum Verhalten an der flüssig / gas Grenzfläche wurden erstmals von *Kraska et al.* [65] durchgeführt.

Der hydrophile Anteil des Polymers besteht aus Vinylpyridine (P2VP) und ist stark hydrophil, wobei eine gute Löslichkeit in Wasser bei einem pH-Wert von 4.9 erreicht wird [16].



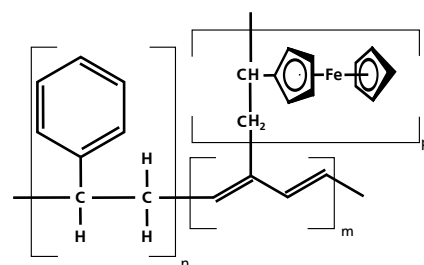
Poly(Ferrocenyldimethylsilan)-b-Poly(2-Vinylpyridin)

Analog zu dem vorher vorgestellten PVFc-P2VP besteht Poly(Ferrocenyldimethylsilan)-Poly(2-Vinylpyridin) (PFS-P2VP) aus einem hydrophilen Block (P2VP) und einem hydrophoben Block (PFS). Da der hydrophile Block des P2VP bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, wird an dieser Stelle darauf verzichtet. Der hydrophobe Block besteht aus Poly(Ferrocenyldimethylsilan), dessen Struktur bereits 1955 von *Arimoto et al.* [10] berichtet wurde. In der darauffolgenden Dekade wurde die Forschung stark auf kurzkettige Polymere fokussiert, die meist aus Metallocenen bestanden. 1992 wurde dieses Forschungsgebiet von *Manners et al.* [37] und *Pannell et al.* [98] erweitert, da es erstmals möglich war langkettige Poly(Ferrocenyldimethylsilane) zu synthetisieren. Die besondere Eigenschaft von PFS im Vergleich zu PVFc ist die Kristallisation [135,136], die zu einer Erhöhung der Ordnungsparameter führt und so definierte Strukturen sowohl in Lösung als auch im Bulk erzeugt [68]. Der Unterschied zu PVFc liegt in der Positionierung des Ferrocenkomplexes, da dieser beim PVFc in der Seitengruppe des Vinylblocks zu finden ist und im PFS in der Hauptkette, den sogenannten *backbone*, liegt. Für tiefergehende Informationen sei auf *Bellas et al.* [13] verwiesen.



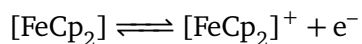
Poly(Styrol)-b-Poly(Isopren)-g-Poly(Vinylferrocen)

Die bisher gezeigten Diblock Copolymere besitzen zwei unterschiedliche Blöcke die in der Reihenfolge A – B angeordnet sind. In diesem Abschnitt wird ein Triblock Copolymer vorgestellt, dass neben der Ordnung A – B eine weitere Kette C besitzt. Diese Kette sitzt als Seitengruppe an Block B und erzeugt damit eine Bürstenstruktur. In dieser Arbeit wird ein Triblock Copolymer untersucht, dessen Block A aus Polystyrol (PS) besteht, Block B aus Polyisopren (PI) und die Seitengruppe des Block C aus Poly(Vinylferrocene) (PVFc). Bei der Anbindung des Block C ist es notwendig die Polyisopren Monomere in isotaktischer Anordnung zu verwenden, da hierbei die PVFc-Monomere angebunden werden können und es zu keiner Vernetzung der Polyisoprenketten untereinander kommt. Eine Skizze des Polymers ist in nebenstehender Abbildung zu finden.



2.3 Oxidationsmittel

Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Oxidationsmittel, Iod und Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat, kurz vorgestellt. Diese Substanzen dienen als Reaktionspartner zur kontrollierten Elektronenabgabe der Eisenkomplexe des Ferrocens, wodurch das Ferrocenmolekül, bestehend aus einem Eisenatom (Fe) und zwei Cyclopentadienylringen (Cp), einfach oxidiert wird.



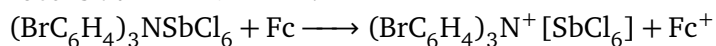
Iod

Iod besitzt bei Raumtemperatur eine schuppenartige metallische Struktur und verdampft zu einem violetten Dampf, was den altgriechischen Namen 'ioeides' veilchenfarbig motiviert. Der Schmelzpunkt von Iod liegt bei $T_m = 113,7^\circ\text{C}$ und der Siedepunkt bei $T_s = 184,4^\circ\text{C}$, Iod sublimiert bereits bei Raumtemperatur zu einem I_2 -Dampf. Wie alle Halogene eignet sich Iod durch seine Elektronegativität als Oxidationsmittel für viele Substanzen. Iod besitzt ein Molekulargewicht von $M = 126,9 \text{ g mol}^{-1}$ und eine recht einfache Struktur, die in der nebenstehenden Abbildung skizziert ist. Weiterhin können durch stöchiometrisches Mischen von Iod und Ferrocen $\text{Fc}_{x,y}$, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, unterschiedliche kristalline Strukturen gefunden werden^[97].



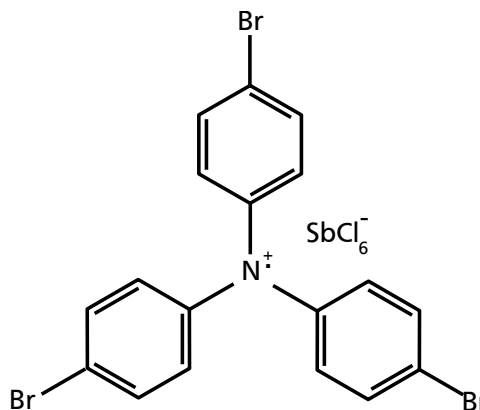
Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonat

Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonat oder kurz *magic blue* genannt, bezeichnet eine Verbindung von einem Antimonat an sechs Atome Chlor, die von einem Vehikel aus Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl transportiert werden. Die Strukturformel $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{NSbCl}_6$ zeigt, dass dieses Molekül eine komplexere Struktur besitzt als Iod, wodurch sich Vorteile und auch Nachteile ergeben. Ein Vorteil ist die Oxidationsreaktion, bei der genau ein Elektron aus dem Zielmolekül entfernt wird. Dabei dient der Hexachloroantimonat Teil des Moleküls als Oxidationspartner und nimmt das Elektron des Stickstoffmoleküls auf, wodurch dieses eins seiner zwei freien Elektronen verliert und ein Elektron des Ferrocens aufnimmt^[31,131].



Die Reduktionsstärke liegt mit $E_{\text{red}} = 0,82 \text{ eV}$ im mittleren Bereich der Oxidationsstärke.

Weiterhin kann durch das hohe Molekulargewicht von $M_{\text{Mol}} = 972,49 \text{ g mol}^{-1}$ die notwendige Menge an Oxidationsmittel sehr genau dosiert werden. Ein Nachteil ist die recht große Struktur des Moleküls, siehe nebenstehende Abbildung. Bedingt durch die präzise Dosierung wurde für Oxidationsverhältnisse, die weniger als 100 % der verfügbaren Ferrocenmoleküle oxidieren, dieses Oxidationsmittel bevorzugt.



3 Monolagen amphiphiler Moleküle an Grenzflächen

Amphiphile Monolagen an Grenzflächen können auf vielfältige Weise erzeugt und untersucht werden, was in diesem Kapitel vorgestellt werden soll. Dabei können sowohl flüssige Subphasen wie auch feste Substrate als Basis verwendet werden. Zunächst wird auf die flüssige Subphase eingegangen und die Grundlagen der Langmuir Technik vorgestellt. Für feste Substrate wird die Transfermethode von der flüssigen Subphase auf ein festes Substrat nach Langmuir-Blodgett gezeigt. Die direkte Erzeugung von Monolagen auf festen Substraten findet im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung und wird daher nicht ausführlich betrachtet.

3.1 Langmuir Monolagen - Ein Schnitt durch das Phasendiagramm

In Flüssigkeiten, wie Wasser, besteht im Bezug auf die Oberfläche thermisches Gleichgewicht, wenn die Anzahl der Wassermoleküle die von der Oberfläche in das Volumen diffundieren gleich der Anzahl ist, die aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren. Ein Molekül das im Volumen von allen Seiten mit weiteren Molekülen umgeben ist erfährt Kräfte, deren Summe verschwindet. An der Oberfläche ist die Summe der Kräfte nicht ausgeglichen und es entsteht eine Vorzugsrichtung in das Volumen hinein. Die direkte Folge dieser Erscheinung ist eine Krümmung der Oberfläche die dazu führt, dass die nach Innen zeigende Kraft minimiert wird um eine möglichst geringe Oberfläche zu schaffen. Die Oberflächenspannung γ lässt sich als die Kraft definieren, die entlang einer beliebigen Linie entlang der Oberfläche auf ein Molekül wirkt. Die Dimension der Oberflächenspannung ist *Kraft/Länge*. Die Energie, die notwendig ist eine neue Fläche dA zu erschaffen ist über $dF = \gamma dA$ gegeben. Diese Energie kann auch direkt aus der Ableitung der freien Energie F oder der Gibbs-Energie G bestimmt werden. ^[105]:

$$\gamma = \left(\frac{dF}{dA} \right)_{T,V,n} = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,p,n} \quad (3.1)$$

Die betrachtete Oberflächenspannung γ fungiert als zweidimensionales Analogon zur Dampfdruckkurve p in drei Dimensionen. Für eine gasförmige und flüssige Phase im Gleichgewicht ist sie bei gegebener Temperatur konstant. Bei steigender Temperatur sinkt sie ab und verschwindet am kritischen Punkt. Bringt man amphiphile Moleküle oder Polymere auf die Flüssigkeitsoberfläche auf, bildet sich eine monomolekulare Schicht die als *Langmuir Monolayer* bezeichnet wird. Diese Monolage flüssigkeitsfremder Moleküle reduziert die Oberflächenspannung γ_0 der reinen Flüssigkeit um den Wert γ . Die Differenz dieser Oberflächenspannungen ist der osmotische Druck an der Oberfläche, auch Oberflächendruck Π genannt

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma. \quad (3.2)$$

Der Oberflächendruck ist von der Anzahl der zur Monolage beitragenden Moleküle pro Fläche abhängig und wird in einer Π/A Isotherme dargestellt. Aufgrund der Abhängigkeit von der Fläche wird die Isotherme auch *Kompressionsisotherme* genannt. Schematisch ist der Verlauf einer solchen Isothermen in Abbildung 3.1a dargestellt. In Abbildung 3.1b ist ein dreidimensionales Phasendiagramm eines van-der-Waals Gases dargestellt, zur Orientierung ist die zweidimensionale Kompressionsisotherme hervorgehoben. Im gasartigen Zustand (g) findet zwischen den Molekülen aufgrund ihres großen Abstands voneinander

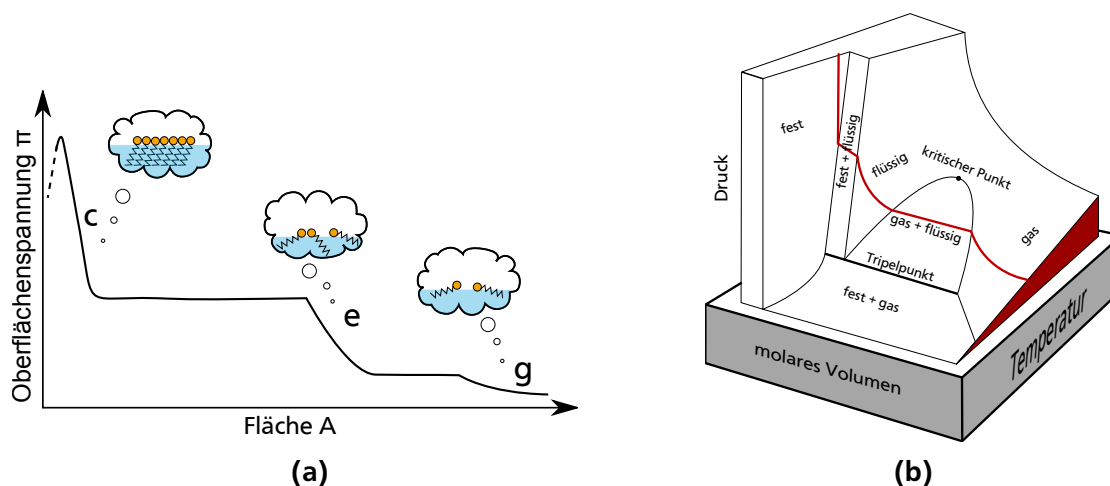


Abbildung 3.1.: a) Schematische Kompressionsisotherme für ein amphiphiles Molekül bei konstanter Temperatur. Die Symbole zeigen eine Interpretation des Phasendiagramms entlang der Flüssigkeitsoberfläche. Der Kopf ist hierbei hydrophob und die Schwanzgruppe hydrophil. Die Bezeichnungen g, e und c bezeichnen die *gaseous*, *expanded* und *condensed phase*. b) Die dreidimensionale Darstellung eines Phasendiagramms, zur Veranschaulichung wurde die Isotherme aus zwei Dimensionen markiert.

keine Wechselwirkung statt, dieses Verhalten kann analog zum idealen Gas betrachtet werden. Mittels Reduktion der Oberfläche wird die mittlere Fläche pro Molekül (*mean molecular area*) *mmA* reduziert und es findet ein Phasenübergang in die sogenannte expandierte Phase (e) statt. Für viele Moleküle wird bei weiterer Kompression ein Koexistenzbereich gefunden, der sich als Plateau mit nahezu konstantem Druck in der Kompressionsisothermen erstreckt. In dieser Phase verhalten sich die Moleküle eher wie eine Flüssigkeit und kondensieren bei weiterer Kompression in die Phase die einem Festkörper ähnelt, die sogenannte kondensierte Phase (c). In dieser letzten Phase steigt der Oberflächendruck stark an und es kommt schlussendlich zu einem Kollaps der Monolage in die dritte Dimension. Hierbei nimmt der Oberflächendruck rapide ab und es entstehen mehrlagige Strukturen an der Oberfläche oder Mizellen innerhalb der Subphase. Die genaue Form der Isothermen ist stark von der Art des Moleküls abhängig und es können mehrere Übergänge in den drei Phasen auftreten.^[60] Der erste experimentelle Nachweis eines Phasenübergangs wurde erstmals von *Kaganer et al.*, mittels Nachweis der Koexistenz einer expandierten und kondensierten Phase durchgeführt.

3.2 Isotherme Kompressibilität und Skalenverhalten

Die aus drei Dimensionen bekannte Kompressibilität hat auch für zwei Dimensionen ein Analogon, die *isotherme Kompressibilität*

$$C_s = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \Pi} \right)_{T,p,n} \quad (3.3)$$

Mittels der isothermen Kompressibilität lässt sich die Gleichgewichtselastizität in einer Monolage quantitativ beschreiben.

Aus Sicht der Thermodynamik stellt die Wasser/Luft Grenzfläche für eine Homopolymerlage ein Lösemittel dar, dessen Qualität von gut bis schlecht variieren kann^[89]. Durch die Qualität wird die Konformation der Polymerketten massgeblich beeinflusst. Für schlechte Lösemittel nehmen die Strukturen eher pfannkuchenartige Formationen an. Wohingegen bei guten Lösemitteln die Strukturen pilzartig vorliegen. Für die Block Copolymere kann als Modellsystem ein ideales Gas nicht wechselwirkender Teilchen angenommen werden, sofern die Oberflächenkonzentration Γ gering ist. Der resultierende Oberflächendruck folgt dem Gesetz $\Pi \propto \Gamma T / N_{\text{Monomere}}$.

Oberhalb einer Überlappkonzentration Γ^* wechselwirken die Teilchen stark miteinander und lassen sich nach *de Gennes* als ideales Gas von Blobs der Größe ξ betrachten. Die Blobgröße ist durch

$$\xi \approx R_g \left(\frac{\rho}{\rho^*} \right)^{-\frac{\nu}{3\nu-1}} \quad (3.4)$$

gegeben ^[48]. Dabei beschreibt ρ die Monomerdichte innerhalb eines Blobs und entspricht an der Überlappkonzentration der totalen Monomerdichte ρ^* . ν bezeichnet den Flory-Exponenten, der in Gleichung 3.10 erläutert wird. Unterhalb von Γ^* wird ξ durch den Trägheitsradius R_g beschrieben, oberhalb von Γ^* ist ξ von der Monomerdichte abhängig. Durch das Blobmodell kann ein Ausdruck für den Oberflächendruck Π gefunden werden:

Jede Polymerkette wird aus N Monomeren der Größe a gebildet. Daraus lässt sich für die Dichte der Monomere, mit einem Trägheitsradius von $R_g \approx aN^\nu$, folgern:

$$\rho^* \approx \frac{N}{R_g^2} \approx \frac{N^{1-2\nu}}{a^2} \quad (3.5)$$

Jeder Blob der Größe ξ beinhaltet n Monomere. Dadurch skaliert die Größe mit der Anzahl n :

$$\xi = an^\nu \quad (3.6)$$

mit einer Dichte von $\rho \approx \frac{n}{\xi^2}$. Durch Gleichung 3.5 und 3.6 kann die Blobgröße in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration angegeben werden als:

$$\xi \approx (a\rho^\nu)^{-\frac{1}{2\nu-1}} \quad (3.7)$$

Der Oberflächendruck entspricht dem osmotischen Druck an der Grenzfläche und kann über

$$\Pi \sim \frac{k_B T}{\xi^2} \approx (a\rho^\nu)^{\frac{1}{2\nu-1}} \quad (3.8)$$

beschrieben werden. Durch die direkte Proportionalität von der Oberflächenkonzentration Γ zur Monomerdichte ρ kann Π allgemein über folgende Gleichung beschrieben werden

$$\Pi \propto \Gamma^{\frac{2\nu}{2\nu-1}} \propto \text{mA}^{-\frac{2\nu}{2\nu-1}} \quad (3.9)$$

Durch diese Gleichung wird die Voraussage getroffen, dass im halbverdünnten Regime, bisher expandierte Phase genannt, alle Isothermen durch eine Masterkurve dargestellt werden können. Aus dieser Kurve kann der Flory-Exponent ν als Indikator für die Qualität des Lösemittels bestimmt werden. Allgemein gilt für den Flory-Exponent eines Polymeren im guten Lösemittels folgende Gleichung:

$$\nu = \frac{3}{D+2} \quad (3.10)$$

Da D für die Dimensionen steht ergibt sich für ein gutes Lösemittel an der Wasser/Luft Grenzfläche in zwei Dimensionen $\nu = 0.75$. Ist das Lösemittel schlecht ergibt sich $\nu = 0.55$ ^[76]. Dies sind die Grenzen für den Flory-Exponenten in zwei Dimensionen. Schematisch ist das Durchlaufen der verschiedenen Konzentrationsregime in Abbildung 3.2 dargestellt.

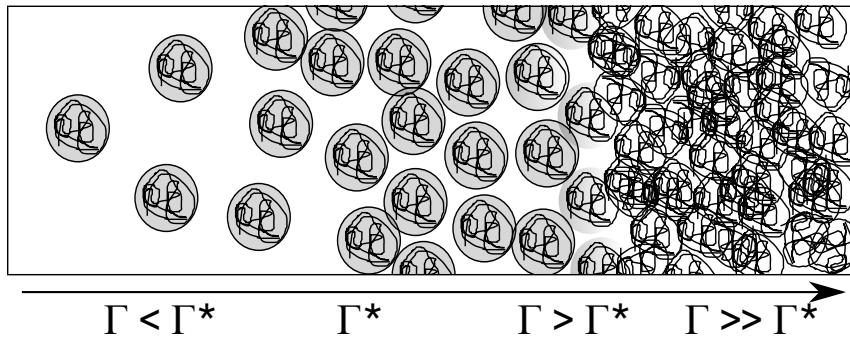


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Konzentrationsregime. Von links nach rechts wird die Konzentration der Polymere erhöht, dabei werden das verdünnte, halbverdünnte und konzentrierte Regime durchlaufen. Die Kreise stellen den zugehörigen Blob dar.

3.3 Langmuir-Blodgett - Monolagentransfer von flüssigen Subphasen auf feste Substrate

Die Langmuir Blodgett Technik dient zum Transfer einer Monolage von einem flüssigen auf ein festes Substrat ohne dabei die Struktur maßgeblich zu verändern. Sie stellt für organische Substanzen ein Analogon zur Molekularstrahlepitaxie dar. Bei der Molekularstrahlepitaxie wird das Filmmaterial zufällig auf der Oberfläche verteilt und ordnet sich durch laterale Diffusion in eine homogene Schicht. Bei der Langmuir Blodgett Technik sind die Schritte der Ordnung und der Übertragung voneinander getrennt. Im ersten Schritt wird die Anordnung der Monolage auf der Wasseroberfläche gesteuert. Dabei wird die Amphiphilität der Polymere ausgenutzt, wie im vorherigen Kapitel beschrieben. Im zweiten Schritt wird der homogene Film auf ein festes Substrat übertragen. Diese Übertragung kann je nach Material mehrmals wiederholt werden um einen Film mit definierter Dicke und Ordnung zu erzeugen. Die einzelnen Schritte der Übertragung sind in Abbildung 3.3 für ein hydrophiles Substrat schematisch dargestellt. Während der Übertragung wird der Oberflächendruck konstant gehalten um die strukturelle Ordnung des Films nicht zu beeinflussen. Aufgrund der Blocklängenverhältnisse der hier verwendeten Block Copolymere wird die kürzere Kopfgruppe der Polymere als hydrophob angenommen und die längere Schwanzgruppe als hydrophil.

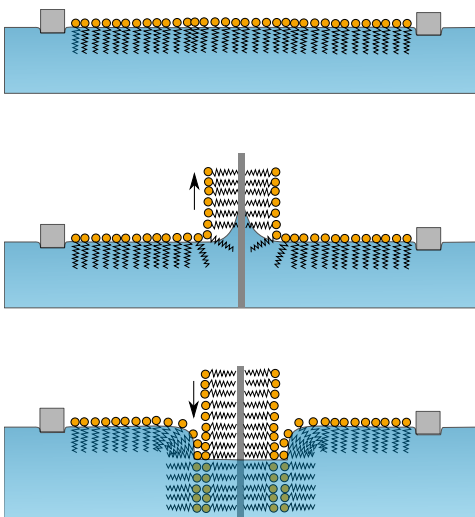


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte des Langmuir Blodgett Verfahrens. Von oben nach unten: Kompression, Herausziehen des hydrophilen Substrats, Eintauchen des Substrats.

Die Orientierung wird hierbei durch die Art des verwendeten Substrats bestimmt. Die Substrate können in zwei Kategorien eingeteilt werden, die sich aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Monolage ergeben. Hydrophile Substrate (in diese Kategorie fallen viele Metalle und Halbleitermaterialien mit einer nativen Oxidschicht und unbehandeltes Quarzglas) werden aus der Subphase herausgezogen, so dass sich die hydrophilen polaren Gruppen zur Oberfläche des Substrats hin orientieren, dadurch wird die Oberfläche der bedeckenden Monolage hydrophob. Beim Eintauchen orientieren sich nun die hydrophoben Gruppen zur Oberfläche wodurch bei jedem Tauschschritt eine weitere Schicht übertragen wird. Die so entstandene Struktur wird Y-Typ genannt und ist in Abbildung 3.5 skizziert. Die andere Kategorie wird von Substraten mit einer hydrophoben Oberfläche gestellt, darunter fallen neben Silizium und anderen Halbleitern ohne native Oxidschicht auch Gold, Silber und silanierte Gläser. Bei Substraten der zweiten Kategorie werden bereits beim ersten Eintauchvorgang Moleküle übertragen und die Anzahl der transferierten Schichten ist gerade.

Ein Merkmal für die Qualität der Übertragung der Monolage ist das sogenannte Transfer-Verhältnis (*transfer ratio*, kurz TR). Sie berechnet sich aus dem Quotient der Änderung der Wasseroberfläche $\Delta A_{\text{subphase}}$ und der beschichteten Substratoberfläche A_{substrat} bei konstantem Oberflächendruck.

$$\text{TR} = \frac{\Delta A_{\text{subphase}}}{A_{\text{substrat}}} \quad (3.11)$$

Bei einem optimalen Transfer sollte sich $\text{TR} = 1$ ergeben. Dabei sind der Oberflächendruck, sowie die Transfargeschwindigkeit entscheidenden Faktoren. Die Art des Transfers der ersten Schicht auf Substrate ist abhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Substrat und den Molekülen. Weitere Schichten werden hingegen durch die Wechselwirkung zwischen der hydrophoben und hydrophilen Gruppe des Moleküls beeinflusst.

3.4 Langmuir Experimente und die Langmuir Blodgett Technik

Die Untersuchung an der Wasser/Luft Grenzfläche erfolgt durch die Aufnahme einer sogenannten *Kompressionsisothermen*. In dieser Arbeit wird dazu die *Wilhelmy-Technik* benutzt, bei der ein Draht mit dem Durchmesser d in die Wasseroberfläche eingebracht wird und neben der Gewichtskraft F_G und der Auftriebskraft F_A auch die Oberflächenspannung als nach unten gerichtete Kraft auftritt, die sich am Meniskus der Oberfläche mit dem Kontaktwinkel Θ ausbildet.

$$F = F_G - F_A + \gamma \pi d \cos \Theta \quad (3.12)$$

Der Oberflächendruck Π wird aus der Differenz der Oberflächenspannung der Subphase γ_0 zu der Oberflächenspannung mit Monolage γ gebildet. Die einzelnen Oberflächenspannungen werden durch Kraftdifferenz ΔF bestimmt und in einen Oberflächendruck umgerechnet, sofern F_A unverändert bleibt:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma = \Delta\gamma = \frac{\Delta F}{\pi d \cos \Theta} \quad (3.13)$$

Die Kompressionsisothermen werden in einem Kibron $\mu\text{Through XL}$ bzw. $\mu\text{Through XS}$ aufgenommen, deren Unterschied in der Größe des verwendeten Troges besteht, wie in Abbildung 3.4 skizziert. Der Trog besteht aus einer Metallplatte, die mit einem Teflonrand versehen wurde auf dem sich die Barrieren, ebenfalls aus Teflon, bewegen. Die Bewegung der Barrieren erfolgt über einen Schrittmotor mit Zahnriemen der beide Barrieren gleichzeitig steuert. Die Kraft auf den Sensor wird durch einen Piezo-Kraftsensor an eine Steuerbox übertragen, die auch die Schnittstelle zum Steuercomputer darstellt. Für Langmuir-Blodgett Filme wird der flache Trog durch eine erweiterte Version ausgetauscht, bei der eine Vertiefung unterhalb eines Schrittmotors dazu dient das eingetauchte Substrat innerhalb der Subphase aufzunehmen. Der Schrittmotor des Dippers wird mittels einer manuellen Kontrolleinheit gesteuert. Die Geschwindigkeit wird mittels Impulsfrequenz gesteuert und kann zwischen 1 mm min^{-1} und 10 mm min^{-1} eingestellt werden. Die Steuerung durch den Nutzer wird durch eine mitgelieferte Software *FilmWare X* der Firma Kibron realisiert. Dabei können nicht nur die Barrieren gesteuert, die Temperatur überwacht und die aktuelle Sensorspannung ausgelesen werden, sondern eine Kalibration des Umrechnungsfaktors für die Berechnung der Spannung des Piezo-Sensors in eine Oberflächenspannung ist möglich. Die Kalibration erfolgt entweder mittels

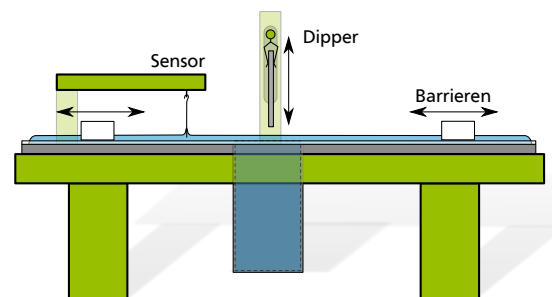


Abbildung 3.4.: Skizze des Kibron $\mu\text{Through XL}$ Systems mit Dipper. Die Barrieren werden symmetrisch um die Mitte bewegt, dazu wird ein Zahnriemen und ein Schrittmotor (hier nicht gezeigt) verwendet.

bekannter Oberflächenspannung oder Massenunterschied der angehängten Nadel. Üblicherweise wird die Kalibration durch eine bekannte Substanz, meistens Wasser, durchgeführt. Der Kalibrationsfaktor wird dabei aus der linearen Abhängigkeit der gemessenen Spannung zum Oberflächendruck inklusive eingehängter Nadel an der Luft und beim Eintauchen in die Subphase berechnet. Für Wasser liegt der Wert der Oberflächenspannung unter Laborbedingungen (19,7 °C) bei $72,8 \text{ mN m}^{-1}$, was durch eine temperaturabhängige Messreihe von *Gomez-Diaz et al.* [53] ermittelt wurde.

3.4.1 Die Präparation einer Monolage

Zur Präparation einer Monolage wird die Substanz in einem nicht polaren Lösemittel (z.B. Chloroform) mit einer Konzentration c gelöst. Nachdem der Trog gereinigt und mit Reinstwasser gefüllt wurde, wird ein definiertes Volumen V der Lösung tropfenweise auf die Wasseroberfläche gegeben. Innerhalb kürzer Zeit verteilt sich die Lösung auf der Wasseroberfläche, das Lösemittel verdampft und es bleibt eine Monolage der Probensubstanz zurück. Üblicherweise wird der Oberflächendruck Π gegen die Fläche die jedem Molekül auf der Wasseroberfläche im Mittel zur Verfügung steht, die sogenannten *mean molecular area* - kurz *mmA* - aufgetragen. Dabei wird das Molekulargewicht M , die gesamte Nutzfläche des Troges A , die Konzentration Massenkonzentration c in mg ml^{-1} und das aufgebrauchte Volumen V berücksichtigt.

$$\text{mmA} = \frac{AM}{cVN_A} \quad (3.14)$$

Bedingt durch die endliche Größe des Trogs kommt es vor, dass eine Kompressionsisotherme, mit einem Messdurchgang, nicht vollständig erfasst werden kann. In diesem Fall wird die vollständige Kompressionsisotherme aus einzelnen Messungen zusammengesetzt, wobei das aufgebrauchte Volumen, bei gleicher Konzentration der Lösung, erhöht wird. Da die Kompression ein Ungleichgewicht innerhalb der Monolage erzeugt, stimmen die Anschlusspunkte der Isothermen nicht überein und müssen entlang der *mean molecular area* auf einen Gleichgewichtsdruck korrigiert werden. Die so erhaltene Isotherme schließt sich nicht optimal an die vorherige Messung an, da der Oberflächendruck bei gleicher Fläche unterhalb der Kompressionskurve liegt. Der Grund dafür liegt in der endlichen Kompressionsgeschwindigkeit, da sich die Monolage während der Kompression nicht im Gleichgewicht befindet, wird nach Beenden der Kompression ein Absinken des Oberflächendrucks auf den Gleichgewichtsdruck beobachtet.

3.4.2 Filmübertragung mittels Langmuir-Blodgett Technik

Das Ziel der Langmuir-Blodgett Technik ist es, eine Monolage von der flüssigen Subphase auf ein festes Substrat zu übertragen. Dazu wird, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, der Trog präpariert und die Isotherme bis zu dem gewünschten Oberflächendruck komprimiert. An dieser Stelle wird der Druck durch Bewegen der Barrieren konstant gehalten. An einem Schrittmotor wird das zuvor gereinigte Substrat mit einer konstanten Geschwindigkeit in die Subphase eingelassen. Dabei sind die Geschwindigkeit der Barrieren und des Dippers so zu wählen, dass ein Abreißen des Films durch den fallenden Druck vermieden wird. Da die Monolage durch die Kompression in ein Ungleichgewicht gebracht wurde, muss eine Wartezeit eingeplant werden, in der die Monolage ins Gleichgewicht relaxiert. Nach jedem Herausziehen des Substrats, sollte der Film einige Zeit (ca. 10 min) abtrocknen um etwaige Subphasenreste aus dem Film zu entfernen, da sonst ein Ablösen des übertragenen Films nicht ausgeschlossen werden kann. Die so erhaltenen Filme entsprechen einem Y-Typ, wie in Abbildung 3.5 skizziert. Die Qualität der Übertragung kann durch betrachten der *transfer ratio* überprüft werden, siehe dazu Kapitel 3.3.

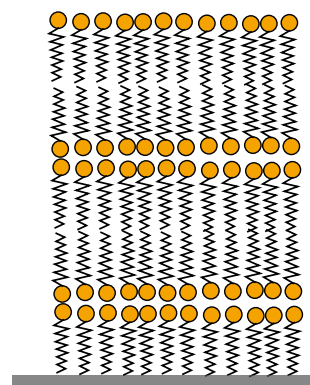


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung eines Mehrschichtsystems auf einem festen Substrat in Y-Typ Konfiguration.

4 Thermische Untersuchungen an kristallinen und amorphen Strukturen

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Prinzipien zur Messung der thermischen Eigenschaften vorgestellt. Dazu wird zunächst kurz auf Phasenübergänge und die Charakteristika in kristallinen und amorphen Substanzen, eingegangen und im Folgenden die Messtechnik und die experimentelle Methode der Differenzkalorimetrie vorgestellt.

4.1 Phasenübergänge

Innerhalb von flüssigen und festen Phasen gibt es eine Vielzahl von Phasenübergängen. Innerhalb des Festkörperbereichs finden sich je nach Temperatur und Druck mehrere Phasen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen, die sich durch eine Umordnung der Kristallordnung bei einer Temperatur auszeichnen. Bei kristallinen Phasenübergängen wird die Lage der Atome verschoben und die kristalline Struktur ändert sich. Wenn der Phasenübergang bei der Umwandlungstemperatur T_c wiederholt werden kann, spricht man von einem reversiblen Phasenübergang. Bei vielen Kristallen findet dieser Umbau sprunghaft statt und dabei wird latente Wärme aufgenommen oder abgegeben, dies ist ein Phasenübergang erster Ordnung, bei dem die erste Ableitung des thermodynamischen Potentials eine Unstetigkeit aufweist, wie beispielsweise die unendlich hohe Wärmekapazität von siedendem Wasser. Im Gegensatz dazu steht der Phasenübergang zweiter Ordnung, dessen Strukturänderung kontinuierlich stattfindet und die zweite Ableitung des thermodynamischen Potentials eine Unstetigkeit aufweist, als Beispiel sei das Auftreten von ferromagnetischer Ordnung genannt. Bei höheren Temperaturen verliert die periodische Struktur die Translationssymmetrie und geht in die flüssige Phase über. Diese Schmelze kann, durch starke Unterkühlung in eine amorphe Struktur unterhalb der Kristallisationstemperatur überführt werden, dem sogenannten Glaszustand. Wird die Temperatur langsamer reduziert, kann ein Phasenübergang in eine kristalline Phase stattfinden.

4.2 Differenzkalorimetrie

Die Differenzkalorimetrie dient dazu, Unterschiede im Wärmefluss zwischen einer Probe und einer Referenz zu messen, um dadurch thermisch induzierte Phasenübergänge und chemische Reaktionen zeitaufgelöst verfolgen zu können. Die Probenzellen werden dabei gleichzeitig temperiert und die Temperatur wird direkt an der jeweiligen Probe gemessen. Die Referenz besteht dabei aus einer leeren Probenzelle. Die Wärmeflussdifferenz q zwischen der Probe und der Referenz kann durch

$$q = \Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{Referenz}} \quad (4.1)$$

angegeben werden und ist entweder positiv oder negativ. In einem endothermen Prozess wird Wärme von der Probe aufgenommen und der Fluss ist positiv. Durch Aufheizen entsteht eine Differenz im Wärmefluss der, bedingt durch den isobaren Druck innerhalb der DSC, äquivalent zu der Änderung der Enthalpie ΔH ist und der Wärmekapazität c_p entspricht, wobei diese Werte direkt von der Heizrate $\frac{dT}{dt}$ abhängig sind.

$$c_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (4.2)$$

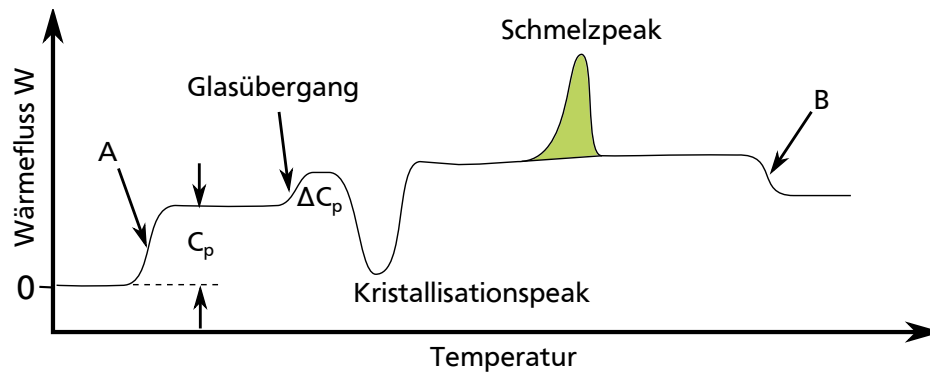


Abbildung 4.1.: Eine typische DSC Messkurve. Die Wärmekapazität C_p kann aus dem Anstieg des Wärmeffluss bei A entnommen werden, der zu Beginn der Messung entsteht. Analog dazu zeigt Bereich B einen Wärmeffluss beim Beenden der Messung. Ein Glasübergang verursacht eine Stufe in der Messkurve. Kristallisationen und Schmelzvorgänge sind gegenläufige Prozesse und verursachen beide entweder einen exothermen Peak (Minimum) oder einen endothermen Peak (Maximum), bei der jeweiligen Phasenübergangstemperatur. Die markierte Fläche unterhalb dieser Peaks beschreibt die Änderung der Enthalpie ΔH .

Exemplarisch ist eine DSC Kurve in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Fläche unter dem Wärmeffluss zwischen zwei beliebigen Temperaturen wird als Enthalpieänderung ΔH bezeichnet.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (4.3)$$

4.3 Experimentelle Realisierung

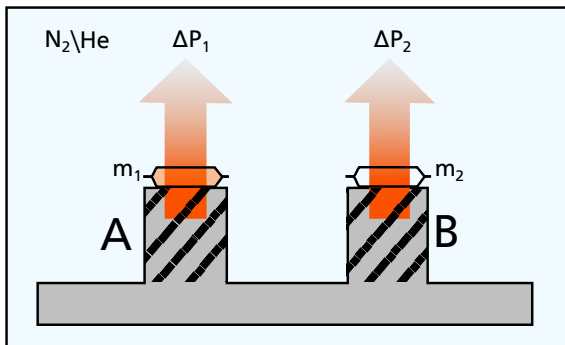


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung eines Differenzkalorimeters. Die beiden Pfännchen stehen auf einem Block der geheizt oder gekühlt wird. Es wird die Heizleistung ΔP gemessen, die zum Erreichen der Temperatur des jeweiligen Pfännchens, mit der Masse m , notwendig ist. Die Probe befindet sich in einem Pfännchen (A Masse m_1) während gleichzeitig ein leeres Pfännchen mit Masse m_2 als Referenz gemessen wird. Zur thermischen Isolation wird die Messkammer mit Stickstoff oder Helium gespült.

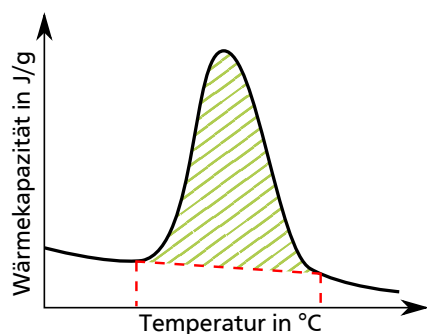
Die (TA Instruments Q1000 Differential Scanning Calorimeter (DSC)) besteht aus einem thermoelektrischen Element auf dem sich zwei identischen Stempel befinden, die mittels eines Autosamplers mit Aluminiumpfännchen bestückt werden. Ein Pfännchen ist mit der zu untersuchenden Probe befüllt, das andere Pfännchen ist leer und wird als Referenz verwendet. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer thermisch gut isolierten Umgebung und wird mit Stickstoff bzw. Helium gespült. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 4.2 dargestellt.

Durch die Stempel wird den Pfännchen Wärme zu- oder abgeführt, wodurch sich die Temperatur ΔT verändert und dabei der differentielle Wärmeffluss q aus Gleichung 4.2 über den thermischen Widerstand R der thermoelektrischen Platten bestimmt.

$$q = \frac{\Delta T}{R} \quad (4.4)$$

Tabelle 4.1.: Technische Kenndaten des Kalorimeters Q1000 von TA Instruments

Temperaturbereich:	$-180\text{ }^{\circ}\text{C} - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperaturgenauigkeit:	$\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$
Sensitivität:	$0,1\text{ }\mu\text{W}$
Probenpfännchen	hermetisch verschließbare Aluminiumpfännchen



Für eine Untergrundkorrektur wird eine trapezoidale Fläche unter der Kurve abgezogen, wie in Abbildung 4.3 skizziert. Für eine Untergrundkorrektur wird eine trapezoidale Fläche unter der Kurve abgezogen, wie in Abbildung 4.3 angedeutet. Die technischen Kenndaten der Apparatur sind in Tabelle 4.1 genannt.

Abbildung 4.3.: Darstellung der Enthalpiebestimmung mittels Integration der gemessenen Wärmekapazität über die Temperatur. Der Untergrund wird durch lineare Interpolation über die Integrationsgrenzen des Peaks bestimmt und subtrahiert (durch die roten Linien angedeutet). Die Änderung der Enthalpie entspricht der grünen Fläche.



5 Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen und amorphen Strukturen

Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen der Röntgenstreuung und stellt die wichtigsten Modelle zur Beschreibung von kristallinen Strukturen und Röntgenreflektometrie an dünnen Schichten vor. Dabei werden beide Messverfahren im Anschluss an das jeweilige Kapitel gezeigt und erläutert. Auf Grund seiner Komplexität wird auf den Prozess der Analyse der Reflektometriedaten an dünnen Schichten vertiefend eingegangen.

5.1 Streuung von Röntgenstrahlen

In dieser Arbeit werden zwei Streumethoden verwendet, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen. Bei beiden Methoden handelt es sich um reflektive Methoden, d.h. die gestreute Intensität wird in Reflexion gemessen. Zunächst wird dabei die reflektive Streuung von Röntgenstrahlen im Weitwinkelbereich, (WAXS), beschrieben. Im Anschluss wird die Reflexion von Röntgenstrahlung in kleinen Winkelbereichen, (XRR) gezeigt. Bei der Weitwinkelstreuung werden Volumenstrukturen wie Kristallstrukturen und Korngrößen untersucht. Die Röntgenreflektometrie wird dazu verwendet, makroskopische Grenzflächen (z.B. die flüssig/gas Grenzfläche) zu untersuchen. Für weiterführende Informationen sei auf das Buch *'Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science'* von R. Roe^[114], auf dessen Grundlage dieses Kapitel entstanden ist, verwiesen.

In Abhängigkeit von der verwendeten Methode und Wellenlänge sind verschiedene Längenskalen zugänglich. Die Weitwinkelstreuung beschreibt kristalline Strukturen im Bereich unterhalb von 10 Å. Die Röntgenreflektometrie erweitert den zugänglichen Messbereich auf Strukturen bis 1 µm, wobei bei dieser Methode weniger die Größenbestimmung von Teilchen als die makroskopische Anordnung dieser Teilchen auf einer Grenzfläche im Fokus steht. Bei beiden Methoden ist es notwendig zur Berechnung der gestreuten Intensität die Lage der Streuzentren bzw. der Elektronen zu berücksichtigen. Da die bei der Röntgenreflektometrie zugänglichen Längenskalen wesentlich größer sind als die atomaren Abstände genügt es die Positionen der Streuzentren durch die mittlere Elektronendichteverteilung zu beschreiben. Bei der Vorstellung der Methoden werden die für diese Arbeit wichtigen Punkte behandelt, da der Schwerpunkt auf der Anwendung der Methode, d.h. die Modellierung der Intensitäten, und nicht auf den grundlegenden theoretischen Aspekten liegt.

5.1.1 Streuung an einem Elektron

Für die grundlegende Betrachtung der Streuung wird angenommen, dass ein unpolarisierter Röntgenstrahl auf ein gebundenes Elektron trifft. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Energie der Röntgenstrahlung klein ist und daher ein elastischer Streuprozess stattfindet. Unter dem Einfluss der elektromagnetischen Röntgenstrahlung erfährt das Elektron eine Beschleunigung, was zu einer harmonischen Schwingung um seine Ruhelage führt. Durch diese Dipolschwingung sendet das Elektron Streustrahlung gleicher Frequenz aus, auch *Hertzscher Dipol* genannt. Dabei tragen die Ladung des Elektrons e , der klassische Elektronenradius r_e und die Masse des Elektrons m_e bei. Die Amplitude einer gestreuten Welle kann so über die Thomson-Formel beschrieben werden.

$$A = A_0 \underbrace{\frac{e^2}{m_e c^2}}_b P \cdot L \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (5.1)$$

Für den Polarisationsfaktor P gilt:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2} \quad (5.2)$$

Die unter dem Streuwinkel 2Θ einfallende Welle wird, trotz unpolarisiertem Strahl, teilweise polarisiert gestreut. Durch den Polarisationsfaktor werden nur die senkrecht zur Streurichtung einfallenden Feldkomponenten der transversal einlaufenden Welle berücksichtigt.

5.1.2 Streuung an mehreren Elektronen

Für die allgemeine Betrachtung einer Streuung an mehreren Streuzentren wird eine einfallende ebene Welle, mit dem Wellenvektor \vec{k} und der Wellenlänge λ , an zwei Punkten A und B gestreut. Die Differenz der beiden Streuzentren wird mit \vec{r} bezeichnet. Die gestreute Welle, mit dem Wellenvektor \vec{k}' , wird von einem Detektor weit entfernt von den Streuzentren detektiert, wie in Abbildung 5.1 skizziert. Die

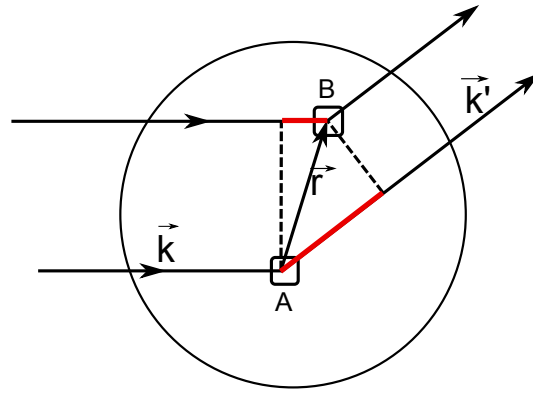


Abbildung 5.1.: Skizze Streuung an zwei Streuzentren A und B. Die einfallende Welle ist mit \vec{k} bezeichnet und wird nach der Streuung in Richtung \vec{k}' gestreut. Die roten Linien bezeichnen die Strecke an denen der Gangunterschied Δs hervorgerufen wird.

Differenz der beiden Wellenvektoren wird mit dem Streuvektor $\vec{q} = \Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$ bezeichnet. Sofern die Streuung kohärent ist, resultiert der einzige Gangunterschied Δs aus der Wegdifferenz der gestreuten Wellen der beiden Streuzentren und verursacht eine Phasendifferenz $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda} \vec{r} = (\vec{k} - \vec{k}') \vec{r} \quad (5.3)$$

Für N identische Streuzentren, die in Abstand \vec{r} zu einem beliebigen Ursprung sind, kann für die Streuamplitude folgende Gleichung aufgestellt werden.

$$A(\vec{q}) = A_0 b \sum_{k=1}^N e^{-i2\pi\vec{q}\vec{r}_k} \quad (5.4)$$

Für sehr weit voneinander entfernte Elektronen, auf der Skala der Wellenlänge, wird Gleichung 5.4 zu der Summe der Einzelstreubeiträge. Für Streuzentren die ausreichend nah zueinander liegen, kommt es zu Interferenzen, bedingt durch den Gangunterschied der jeweiligen gestreuten Strahlung zueinander, wie im folgenden durch die Streuung an Elektronen im gebundenen Zustand eines Atoms gezeigt wird. Die zeitlich gemittelte Verteilung der Elektronen in einem Atom, und damit ihr Streuvermögen, wird durch ihre Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ beschrieben. Durch die Elektronendichtefunktion kann für die gestreute Welle folgender Ausdruck für den Streubeitrag eines Atoms, den sogenannten Atomformfaktor f_a , geschrieben werden:

$$f_a(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (5.5)$$

5.1.3 Streuung an mehreren Atomen

Die bisherige Betrachtung ging von räumlich beschränkten Streuzentren aus. In diesem Schritt wird das Streuvermögen mehrerer Atome betrachtet werden. Dabei muss zwischen regelmäßig geordneten Strukturen und amorphen Anordnungen unterschieden werden. Die regelmäßigen Strukturen werden Kristalle genannt und zeichnen sich durch eine translationsinvariante Anordnung von Atomen in einer Einheitszelle aus. Bei der amorphen Struktur ist diese Ordnung unregelmäßig und es gibt keine geordnete Anordnung von Streuzentren. Die Gesamtstreuamplitude mehrerer Atome wird dann über die Verteilung der Streuzentren $\rho(r)$ berechnet.

$$A(\vec{q}) = A_0 b \sum_j^{N_{\text{Atom}}} \rho(\vec{r}_j) e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (5.6)$$

Für mehrere Streuzentren ist die Verteilung innerhalb eines Probenvolumens V_p entscheidend und kann durch eine Integration über dieses ermittelt werden und die Summe in ein Integral überführt werden.

$$A(\vec{q}) = A_0 b \int_{V_p} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (5.7)$$

Streuung an kristallinen Strukturen

Im Fall einer periodischen, kristallinen Anordnung können die Atompositionen durch eine Aufspaltung des Vektors \vec{r} in mehrere Basisvektoren ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) definiert werden, welche die Wiederholungseinheit des Gitters aufspannen, die sogenannte Einheitszelle. Jede Einheitszelle beinhaltet ein oder mehrere Atome, die zu einer atomaren Basis zusammengefasst werden und an jedem durch eine Linearkombination der Basisvektoren erreichbaren Punkt der Einheitszelle sitzt. Dabei muss zwischen der konventionellen Einheitszelle und der primitiven Einheitszelle unterschieden werden. Bei der konventionellen Einheitszelle wird der Raum der Einheitszelle von drei Basisvektoren aufgespannt und beschreiben einen Raum, in dem sich mehr als eine atomare Basis befinden kann, wie in Abbildung 5.2 skizziert. Die primitive

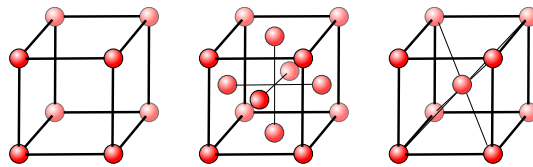
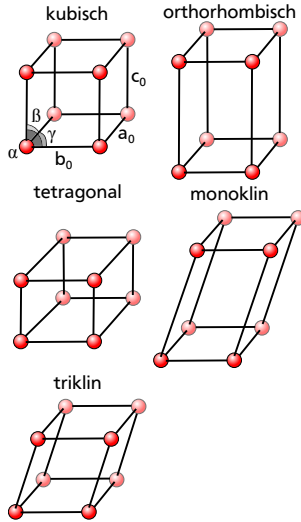


Abbildung 5.2.: Übersicht verschiedener kubischer Kristallstrukturen. Von links nach rechts: einfach kubisch (sc), kubisch flächenzentriert (fcc) kubisch raumzentriert (bcc)

Einheitszelle beinhaltet genau eine atomare Basis und beschreibt den Raum meist mit schiefwinkligen Basisvektoren. Dabei sind die Seitenlängen und Winkel der Einheitszellen die maßgeblichen Parameter, wie in Abbildung 5.3 und in nebenstehender Tabelle zeigt.

Im Falle von kristallinen Strukturen kann die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ aufgrund der Periodizität entlang der drei Raumachsen Fouriertransformiert werden.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{hkl} \rho_{hkl} e^{-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}} \quad (5.8)$$



Kristallsystem	Zellparameter			Winkel		
	$ \vec{a}_1 $	$ \vec{a}_2 $	$ \vec{a}_3 $	α	β	γ
kubisch	a	a	a	90°	90°	90°
tetragonal	a	a	c	90°	90°	90°
orthorhombisch	a	b	c	90°	90°	90°
hexagonal	a	b	c	120°	90°	90°
rhomboedrisch	a	a	a	α	α	α
monoklin	a	b	c	α	90°	90°
triklin	a	b	c	α	β	γ

Abbildung 5.3.: links: Übersicht verschiedener kubischer Kristallstrukturen. Rechts: Allgemeine Beschreibung der Kristallsysteme und deren Abhängigkeit von Seitenlänge und Winkel.

Man erhält die Fourierkomponente ρ_{hkl} und einen Vektor der Translationssymmetrie \vec{G}_{hkl} , siehe Gleichung 5.13. Durch Einsetzen in Gleichung 5.7 ergibt sich folgender Ausdruck für die Streuamplitude einer periodischen Struktur:

$$A(\vec{q}) = A_0 b \int_{V_p} \sum_{hkl} \rho_{hkl} e^{i(\vec{G}_{hkl} - \vec{q}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (5.9)$$

$$= A_0 b \sum_{hkl} \rho_{hkl} \int_{V_p} e^{i(\vec{G}_{hkl} - \vec{q}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (5.10)$$

Da die Funktion $e^{i(\vec{G}_{hkl} - \vec{q}) \cdot \vec{r}}$ periodisch oszilliert, mitteln sich alle Beiträge weg, die nicht der Bedingung $\vec{G} = \vec{q}$ folgen. Die Exponentialfunktion nimmt für diesen Fall den Wert 1 an und es gibt konstruktive Interferenz. Der formale Ausdruck hierfür lautet:

$$\int_{V_p} e^{i(\vec{G} - \vec{q}) \cdot \vec{r}} dV = V_p(\vec{q} = \vec{G}) \quad (5.11)$$

Die Streudichte kann nun Fourier-rücktransformiert werden.

$$A(\vec{G}) = A_0 b V_p \rho_{hkl} = \frac{V_p}{V_z} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (5.12)$$

Durch die periodische Struktur ist es möglich den Ortsvektor \vec{r} in mehrere Komponenten zu zerlegen, dabei beschreibt eine Komponente die periodische Struktur des Gitters \vec{r}_g und der Inhalt einer Wiederholungseinheit wird mit \vec{r}' beschrieben.

$$A(\vec{q}) = A_0 b \frac{V_p}{V_z} \sum_g \int_{V_z} \rho_g(\vec{r}) e^{-i\vec{G}(\vec{r}_g + \vec{r}') \cdot \vec{r}} d\vec{r}' \quad (5.13)$$

Durch Umschreiben der Gleichung 5.13 kann der Anteil des einzelnen Atome von dem des Gitter getrennt werden.

$$A(\vec{q}) = A_0 b \frac{V_p}{V_z} \sum_g e^{-i\vec{G}\vec{r}_g} \underbrace{\int_{V_g} \rho_g(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\vec{r}'} d\vec{r}'}_{f_a(\vec{q})} \quad (5.14)$$

dabei zeigt sich der bereits der aus Gleichung 5.5 bekannte Atomformfaktor.

$$f_a(\vec{q}) = \frac{V_p}{V_z} \sum_g f_a(\vec{q}) e^{-i\vec{G}\vec{r}_g} \quad (5.15)$$

Für identische Atome kann der Streuanteil vorgezogen werden und es bleibt die Multiplikation der atomaren Streuamplitude mit der Streuamplitude des Gitters.

$$A(\vec{q}) = A_0 b \frac{V_p}{V_z} f_a(\vec{q}) \sum_g e^{-i\vec{G}\vec{r}_g} \quad (5.16)$$

Die genaue Bedeutung des Vektor \vec{G} wird im folgenden Kapitel erläutert.

5.1.4 Das reziproke Gitter

In Gleichung 5.8 wurde die Periodizität der Elektronendichte durch den Vektor \vec{G} ausgedrückt. Wobei für die Gittervektoren

$$\vec{r} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (5.17)$$

folgende Bedingung gilt, und m eine ganze Zahl ist,

$$\vec{G}\vec{r} = 2\pi m \quad (5.18)$$

damit die Translationsinvarianz durch $\vec{G} \cdot \vec{r}$ ausgedrückt werden kann. \vec{G} wird zunächst in nicht festgelegte Basisvektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* zerlegt:

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (5.19)$$

h, k, l sind hierbei ganze Zahlen. Damit eine Beschreibung für einen beliebigen Wert n_1 erfüllt ist, muss für \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* gelten.

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)(n_1 \vec{a}) = 2\pi m \quad (5.20)$$

Allgemein muss also gelten

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 2\pi \quad (5.21)$$

$$\vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad (5.22)$$

$$\vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad (5.23)$$

Dies gilt analog für die Vektoren \vec{b}^* und \vec{c}^* . Durch die Basisvektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* wird der sogenannte Reziproke Gitter aufgespannt, in dem die Vektoren \vec{G} der Fouriersumme $\sum n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$ gefunden werden können.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (5.24)$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (5.25)$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (5.26)$$

Punkte im reziproken Raum sind durch eine Menge von Vektoren festgelegt.

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (5.27)$$

Wobei hkl jeweils ganzzahlige Faktoren sein müssen und auch Millersche Indizes genannt werden, welche die Länge der Flächennormalen im reziproken Raum von einer Schar von Gitterebenen beschreiben.

Wenn die Laue-Bedingung ($\vec{q} = \vec{G}$) erfüllt ist und der Streuvektor \vec{q} mit dem Vektor \vec{G} übereinstimmt, so gilt für eine elastische Streuung $\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'$. Unter der Annahme, dass, \vec{k} und \vec{k}' betragsmäßig gleich sind, kann folgende Beugungsbedingung abgeleitet werden:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (5.28)$$

Da der Abstand zweier Netzebenen durch die Länge von $d_{hkl} = 2\pi/|\vec{G}|$ angegeben wird kann Gleichung 5.28 auch zur klassischen Bragg Gleichung umgeschrieben werden.

$$2(2\pi/G) \sin \Theta = 2\pi/d_{hkl} \text{ bzw. } 2d_{hkl} \sin \Theta = \lambda \quad (5.29)$$

5.1.5 Streuung an amorphen Strukturen

Im Gegensatz zu kristallinen Strukturen zeigen amorphe Strukturen im Streubild wenige und breite Peaks, die als amorphe Halos bezeichnet werden. Dadurch ist es möglich Rückschlüsse auf die lokale Struktur der Probe und deren Nahordnung zu ziehen. Die Ursache dieser Peaks ist der Abstand der beteiligten Streuzentren, die mit einer statistischen Häufung um einen Wert herum vorhanden sind, dabei kann es sich um einzelne Atome oder auch Atome in einer Polymerkette handeln. Die Informationen über die lokale Nahordnung kann in einer Paarkorrelationsfunktion zusammengefasst werden, die aus der Amplitudenfunktion abgeleitet werden kann. Beginnend bei Gleichung 5.6 kann durch die Betrachtung aller Streubeiträge der Gesamtstreubeitrag ermittelt werden.

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) = \left\langle \left(b \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \right) \left(b \sum_{k=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{r}_k} \right) \right\rangle \quad (5.30)$$

N ist die Anzahl der Streuzentren im Volumen und \vec{r}_j bzw. \vec{r}_k ist die Position des j -ten Streuzentrums, das mit Streulänge b streut. Durch Faktorisieren der $j = k$ Terme zu N ergibt sich folgende Gleichung

$$I(\vec{q}) = Nb^2 + b^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \langle e^{i\vec{q}\vec{r}_{jk}} \rangle \quad (5.31)$$

Der erste Term beschreibt das Streuvermögen jedes einzelnen Streuzentrums, während der zweite Term die Interferenz zweier Streuzentren zueinander betrachtet. Diese Addition kann nun in ein Integral überführt werden, wobei die Funktion $n_2(\vec{r})$ die Wahrscheinlichkeit angibt in einem infinitesimalen Raum $\vec{r} + d\vec{r}$ um ein Atom an Position \vec{r} ein zweites zu finden.

$$I(\vec{q}) = Nb^2 + Nb^2 \int_V n_2(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (5.32)$$

Durch Subtraktion des Ensemblemittels $\langle n \rangle$ vom Gesamtintegral $n_2(\vec{r})$ kann folgender Ausdruck aufgestellt werden:

$$I(\vec{q}) = Nb^2 + Nb^2 \int_V (n_2(\vec{r}) - \langle n \rangle) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} + Nb^2 \langle n \rangle \delta(\vec{0}) \quad (5.33)$$

Der letzte Term beschreibt die Streuung der gesamten Probe und kann für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden, die diese bei $\vec{q} = 0$ in Vorwärtsrichtung gestreut werden und daher nicht zugänglich sind, dadurch kann Gleichung 5.33 umgeschrieben werden zu:

$$I(\vec{q}) = Nb^2 + Nb^2 \langle n \rangle \int_V (g(\vec{r}) - 1) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (5.34)$$

$g(\vec{r})$ beschreibt die Paarkorrelationsfunktion, die sich aus der inversen Fouriertransformation der Intensitätsfunktion $I(\vec{q})$ ableitet.

5.1.6 Thermische Einflüsse

Die bisherigen Annahmen haben unbewegliche Atome an ihren Plätzen vorausgesetzt. Da die Atome jedoch thermisch fluktuieren, sind die Elektronendichten nicht für alle Streuzentren identisch und es kommt zu Schwankungen. Dadurch reduziert sich der beobachtete Strukturfaktor F'_{hkl} im Vergleich zum idealen Strukturfaktor F_{hkl}

$$F'_{hkl} = e^{-M} F_{hkl} \quad (5.35)$$

Die beobachtete Intensität wird um den Faktor $D = e^{-2M}$, den sogenannten Debye-Waller-Faktor reduziert. Die beschriebene Schwankung der Atome kann als Verschmierung der Streulängendichte $\rho_u(\vec{r})$ gesehen werden und durch eine Faltung mit einer Verschmierungsfunktion $p(\vec{r})$ berechnet werden.

$$\rho'_u(\vec{r}) = \rho_u(\vec{r}) * p(\vec{r}) \quad (5.36)$$

$$p(\vec{r}) = \left(\frac{2}{2\pi\sigma^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2\sigma^2} \vec{r}^2} \quad (5.37)$$

σ beschreibt die mittlere quadratische Verschiebung der Streuzentren. Mittels Fouriertransformation erhält man für die Faltung aus Gleichung 5.36:

$$F'_{hkl} = F_{hkl} e^{-\frac{1}{6}\sigma^2 q^2} \quad (5.38)$$

Durch die quadratische Abhängigkeit von \vec{q} nimmt der Einfluss des Debye-Waller Faktors mit steigendem Streuwinkel zu und die Intensitäten des Peaks bei größeren Winkeln nimmt ab. Der Grund hierfür liegt in der Länge der untersuchten Abstände, die mit steigendem Winkel reduziert werden und dadurch die relative Schwankung der Streuzentren zunimmt.

5.1.7 Rietveld-Analyse zur quantitativen Strukturanalyse

Das Grundprinzip der *Rietveld*-Methode besteht darin, alle Messpunkte n eines Diffraktograms mit analytischen Funktionen zu beschreiben. Dabei kann die Probe entweder als Einkristall oder als polykristallines Pulver vorliegen. Zu Beginn wird ausgehend von einem Strukturvorschlag ein mathematisches Modell entworfen. Anschließend wird dieses Modell in einem iterativen Prozess sukzessive modifiziert, bis nach dem least-square Verfahren eine möglichst optimale Übereinstimmung mit dem experimentellen Daten erreicht wird^[104].

Dabei können Proben aus verschiedenen Komponenten bestehen, da die Analyse den Streubeitrag I jeder Komponente anhand ihres Modells einzeln betrachtet und die Summe dieser Signale auf die experimentellen Daten anwendet. Um eine erfolgreiche Datenanalyse zu gewährleisten muss der Untergrund der Messung bestimmt werden y_{nb} . Weiterhin werden die Korrekturfaktoren der verwendeten Messapparatur L_K direkt einbezogen, um das gemessene Diffraktogramm zu beschreiben. Wenn ein Modell, das die Daten ausreichend beschreibt gefunden ist, kann die Analyse durch strukturelle Textur- P_K , Oberflächenrauigkeiten S_r und Extinktionskoeffizienten E_x der Probe verbessert werden. Dabei wird folgende Gleichung verwendet

$$y_{nc} = s \sum_K H_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E_x \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\Theta_n - 2\Theta_K) + y_{nb} \quad (5.39)$$

Im Rahmen dieser Arbeit findet der Texturfaktor P_K keine Anwendung, da er für Pulverproben aufgrund

s :	Skalierungsfaktor	K :	h,k,l , eines <i>Bragg</i> Reflexes
L_K :	<i>Lorentz</i> - und Polarisationsfaktor	H_K :	Flächenhäufigkeitszahl
P_K :	Texturfaktor	S_r :	Faktor für Oberflächenrauigkeit
A :	Absorptionskoeffizient	I :	Reflexprofil
E_x :	Extinktionsfaktor	F_K :	Strukturfaktor
$2\Theta_K$:	Berechnete Position des <i>Bragg</i> -Peak	y_{nb} :	Untergrundintensität am n -ten Messpunkt

der fehlenden Textur, den Wert 1 annimmt. Der Extinktionsfaktor E_x ist ein Maß für die Schwächung des Röntgenstrahls beim Durchgang durch ein Medium. Der zugehörige Extinktionskoeffizient beschreibt die mittlere Größe der Kristallbereiche. Da im vorliegenden Fall nur Pulverproben untersucht werden, wird dieser Beitrag nicht verwendet. Ein weiterer Faktor ist der Lorentzfaktor, welcher die Divergenz der Röntgenstrahlung aufgrund der natürlichen Linienbreite und apparative Einflüsse, einer pulverförmigen Probe berücksichtigt. Für den vorliegenden Bragg-Brentano Aufbau kann der Lorentzfaktor durch folgende Formel beschrieben werden.

$$L = \frac{1}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \quad (5.40)$$

5.1.8 Röntgenprofilanalyse

Zur Beschreibung der einzelnen Reflexe können verschiedene Funktionen verwendet werden. Dabei wird neben der Peakamplitude, der Untergrund und die Halbwertsbreite FWHM der Maxima miteinbezogen. Bei einigen Streuexperimenten kann die Form, im Sinne einer Asymmetrie, einen weiteren Parameter liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser jedoch nicht verwendet. Werden diese Größen bei der Modellanalyse nicht berücksichtigt, sind die abgeleiteten physikalischen Größen sonst unweigerlich fehlerbehaftet. Die sich ausbildende Profilform eines Röntgenbeugungspeaks kann nach verschiedenen mathematischen Funktionen beschrieben werden (Gauss, Cauchy, Lorentz, Voigt oder die empirische Pearson-VII Polynomfunktion). Die einfachste Beschreibung des einzelnen Streupeaks kann mittels einer

Gaussfunktion erfolgen, eine Erweiterung ist eine Lorentzfunktion, die durch eine Kombination in eine Voigt-Funktion weiterentwickelt werden kann. An alle Funktionen sind Bedingungen bezüglich der Materialeigenschaft geknüpft. Im Rahmen dieser Arbeit wird die meistens die Lorentzfunktion verwendet:

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{(x - x_0)^2 + B} \quad (5.41)$$

Für weitergehende Informationen sei auf *Young et al.* ^[104] verwiesen.

5.2 Experimentelle Realisierung der Röntgenweitwinkelstreuung

Für die Messung der Röntgenweitwinkelstreuung wird ein *Siemens D500* Diffraktometer verwendet, dessen Aufbau einer Bragg-Brentano Anordnung entspricht (siehe Abbildung 5.4). Der verwendete Aufbau kann sowohl für Diffraktometrie an Einkristallen wie auch an Pulvern verwendet werden. Der Vorteil dieses Aufbaus ist die tangential Anordnung der Probe zur Strahlrichtung während der gesamten Messung, wodurch die einfallenden Strahlen nach der Streuung im Detektor zusammenfallen. Somit wird über den gesamten Winkelbereich derselbe Probenbereich vermessen.

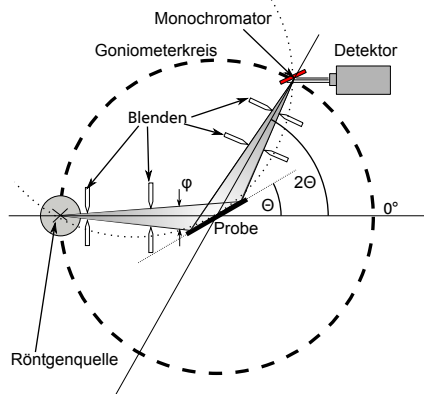


Abbildung 5.4.: Schematischer Aufbau der Weitwinkelstreuanlage.

Die Röntgenröhre (B) ist in einem fixen Winkel montiert, was zur Folge hat, dass sowohl der Probenhalter als auch der Detektor drehbar gelagert sind. Die Winkelabhängigkeit der Messung entspricht dabei einer $\Theta - 2\Theta$ Geometrie. Der Röntgenstrahl wird mit einer Röntgenröhre mit Kupferanode mit *long-fine* Punktfokus erzeugt. Dazu wird als Beschleunigungsspannung 40 kV und ein Anodenstrom von 40 mA an der Röhre angelegt. Durch Blenden wird der Strahl auf den Probenhalter, der sich im Drehpunkt des Goniometers befindet, kollimiert. Der Probenhalter besteht aus einem Messingprofil, dass in Strahlrichtung von Quarzglasplatten geschlossen wird, um so eine Mulde für pulverförmige Proben zu erhalten. Für Einkristalle oder größere Proben kann anstelle der Glasplatten auch eine Silikonpaste zum fixieren verwendet werden, die durch ihre amorphe Struktur einen geringen Einfluss auf die Messung hat. Vor dem Detektor befinden sich weitere Blenden zur Kollimation des Probensignals auf die Detektorfläche. Direkt vor dem Detektor ist ein Monochromatorkristall verbaut, um die einfallende Strahlung auf die Cu- K_α zu beschränken und die Detektion von inelastischer Streuung, durch die phononische Anregung der Probe, zu verhindern. Dahinter befindet sich in einem fixen Winkel zum Monochromator der Szintillationsdetektor. Um die über die gesamte Messzeit hinweg dieselbe Probe zu vermessen wird, ist es notwendig, dass die Probenoberfläche den Fokussierkreis, der durch die Röhre und den Detektor läuft, tangential schneidet. Der gesamte Aufbau wird von einem *DAKO-MP* Controller betrieben, dessen Aufgabe sowohl die Steuerung der Winkel von Probenhalter und Detektor, Erfassung der Zählraten des Detektor als auch die Kommunikation mit dem Steuercomputer umfassen.

Eine Übersicht der wichtigsten experimentellen Eigenschaften ist in Tabelle 5.1 gezeigt.

Tabelle 5.1.: Betriebsdaten des Siemens D 500 Diffraktometers

Röntgenröhre	Kupferröhre mit <i>longfine</i> Punktfokus
Wellenlänge	1,54 Å (8,05 keV)
Betriebsspannung	40 kV mit 40 mA Anodenstrom
Kollimation	Zwei Schlitze mit 0,1 mm Öffnung
Detektor	Szintillations-Punktdetektor
	Winkelauflösung 0,01°

5.3 Systematische Fehler der Bragg Brentano Anordnung

Die systematischen Fehler der Bragg-Brentano Anordnung sind ausführlich untersucht worden [3,63] und werden hier kurz vorgestellt um die Fehler abzuschätzen. Dabei ist zu bedenken, dass die hier gezeigten Fehlerquellen meistens in Kombination auftreten und daher kleinere und auch größere Abweichungen ergeben können. Von den hier vorgestellten Fehlern werden die in Abschnitt 5.3.2 und 5.3.1 im späteren Verlauf der Arbeit für Erläuterungen der auftretenden Abweichungen vom Modell benötigt. Die weiteren Fehler in den Abschnitten 5.3.3 und 5.3.4 werden nicht weiter benötigt oder korrigiert.

5.3.1 Einfluss der Ebenheit der Probenoberfläche und der horizontalen Divergenz

Die ideale Bragg Brentano Anordnung sieht vor, dass der tangentielle Berührungspunkt einer Probe mit dem Fokussierkreis nur an einer Stelle besteht. Da eine reale Probe keine gekrümmte Oberfläche besitzt treten links und rechts von diesem Berührungspunkt Divergenzen auf, die sich durch die dynamische Änderung des Fokussierkreises während der Messung ständig ändern. Unter der Annahme einer unter kleinen Winkeln vollständig bestrahlten Probenfläche, kann die Abweichung der Zellparameter a und Streuwinkel Θ durch die Horizontaldivergenz γ durch folgende Formel ausgedrückt werden, die graphisch in Abbildung 5.5 gezeigt ist.

$$\Delta\Theta_{HD} = -\frac{\gamma^2}{12} \cot\Theta \quad (5.42)$$

$$\frac{\Delta a_{HD}}{a} = \frac{\gamma^2}{12} \cot^2\Theta \quad (5.43)$$

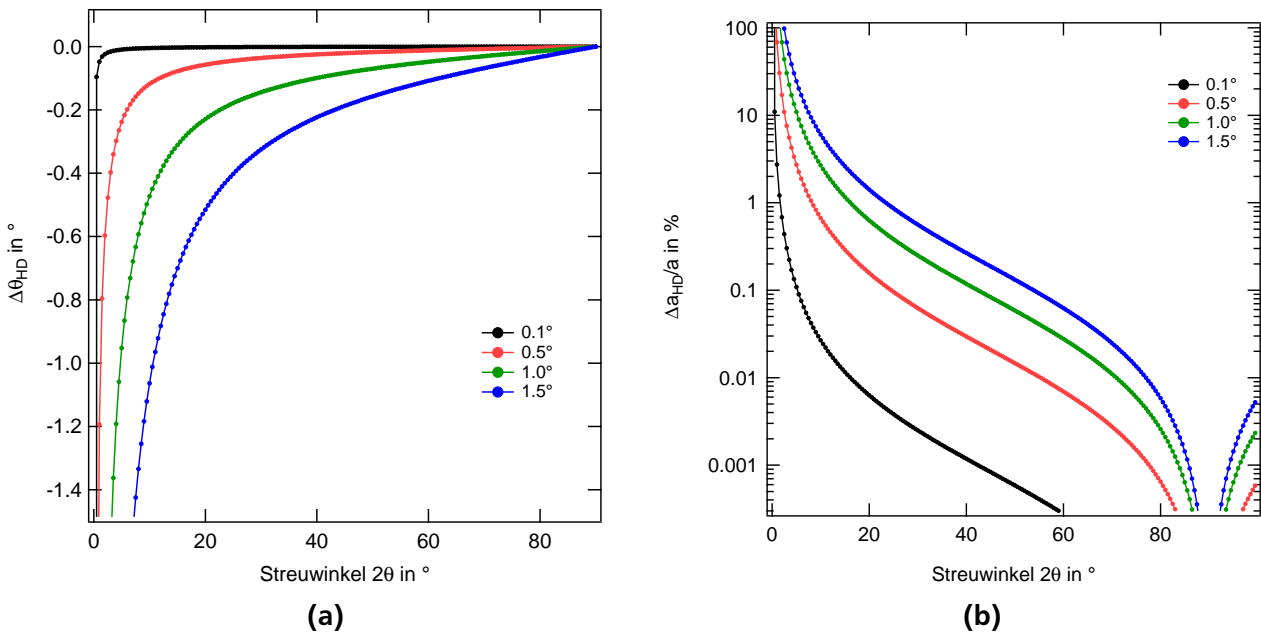


Abbildung 5.5.: a) Abweichung des Streuwinkels in Abhängigkeit von der horizontalen Divergenz b) Abweichung des ermittelten Zellparameters als Funktion der horizontalen Divergenz

5.3.2 Endliche Eindringtiefe in das Probenvolumen

Wenn der Röntgenstrahl in ein Material eindringt, so wird er mit $e^{-\mu d}$ mit den Absorptionskoeffizienten μ abgeschwächt, was den Begriff der Eindringtiefe motiviert. Mit größer werdendem Einfallswinkel wird

der Weg des Röntgenstrahl innerhalb der Probe verlängert, wodurch ein Einfluss auf den gemessenen Streuwinkel und die Zellparameter folgt, wie in Abbildung 5.6 für verschiedene Absorptionskoeffizienten gezeigt.

$$\Delta\Theta_\mu = -\frac{\sin 2\Theta}{4\mu R} \quad (5.44)$$

$$\frac{\Delta a_\mu}{a} = \frac{2 \cos^2 \Theta}{4\mu R} \quad (5.45)$$

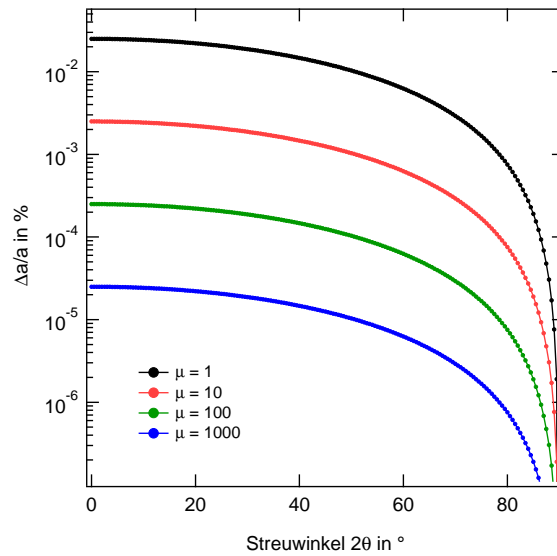


Abbildung 5.6.: Fehler des Zellparameters für die endliche Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Probe für verschiedene Absorptionskoeffizienten μ .

5.3.3 Axiale Divergenz

Eine weitere Fehlerquelle stellt die bestrahlte Probenoberfläche dar, deren Größe durch die Länge des Fokus der Röntgenröhre beschränkt wird. Dadurch wird der Fehler, der von dem Radius des Diffraktometers abhängt, mit der Fokusslänge vergrößert. Durch eine Fokussierung der Röntgenstrahlung auf eine kleinere Fläche kann diesem Fehler Abhilfe geschaffen werden, dadurch wird allerdings die für eine Messung eines Pulvermittels notwendige statistische Gleichverteilung der Raumorientierungen eingeschränkt.

5.3.4 Fehler der falschen Nullpunktjustierung

Trifft der Strahl nicht exakt das Zentrum der Probe bzw. des Detektors so spricht man von einer Verschiebung des Nullpunkt, was sich direkt auf den gemessenen Winkel und die daraus folgende Bestimmung des Zellparameters auswirkt. Der Fehler wird bei großen Streuwinkeln minimal, kann jedoch nicht völlig verschwinden.

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot \Theta \Delta \Theta \quad (5.46)$$

Der Einfluss der horizontalen Divergenz wird im Rahmen dieser Arbeit für die Modellbildung verwendet, wird jedoch im Falle eines signifikanten Beitrags explizit erwähnt. Der Fehler der endlichen Eindringtiefe in Abschnitt 5.3.2 liegt unterhalb der Fehlerschranken der Messung und wird daher vernachlässigt. Die weiterhin genannten Fehlerursachen in Abschnitt 5.3.3 und 5.3.4 wurden bereits durch die Rohdatenbehandlung korrigiert und werden somit nicht weiter beachtet.

5.4 Röntgenreflektometrie an planaren Oberflächen

Wie bereits erwähnt dient die Röntgenreflektometrie dazu eine mittlere Verteilung von Elektronen zu bestimmen, ohne die genaue Lage der Atome zu benötigen. Dazu wird ein komplexer Brechungsindex n , analog zur Optik, eingeführt, wodurch die physikalischen Eigenschaften, wie Brechung und Reflexion, diskutiert werden. Die hier gezeigte Darstellung der Streuung von Röntgenstrahlen ist aus dem Buch *X-Ray Scattering from Soft-Matter* von Metin Tolan entnommen^[130].

5.4.1 Reflexion von Röntgenstrahlen

Analog zur Optik wird der Brechungsindex für Röntgenstrahlen komplex definiert

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu \equiv 1 - \delta + i\beta \quad (5.47)$$

δ bezeichnet den Dispersionsterm der die Elektronendichte ρ_e des reflektierenden Mediums, sowie den klassischen Elektronenradius r_e umfasst. Das Produkt $r_e \rho_e$ wird als Streulängendichte δ bezeichnet, die sich über einen Bereich von $1 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ erstreckt. Der Realteil des Brechungsindex ist somit immer positiv und nahezu 1 ($n \approx 1$). β bezeichnet den Absorptionsterm der den linearen Absorptionskoeffizienten μ enthält. Meistens wird β zugunsten einer vereinfachten Beschreibung von reflektierten Intensitäten nicht berücksichtigt, für Röntgenstrahlen in Materie ist β meist ein bis zwei Größenordnungen kleiner als 1. Für den Realteil des Brechungsindex gilt in Materie $n < 1$. Dadurch tritt unterhalb eines kritischen Winkels Θ_c beim Übergang vom Luft in Materie für Röntgenstrahlung externe Totalreflexion auf.

Durch die *Fresnel*-Formel kann die Intensität einer s-polarisierten Welle in einen reflektierten r_s und einen transmittierten Anteil t_s aufgespalten werden.

$$r_s = \frac{k_{i,z} + k_{t,z}}{k_{i,z} - k_{t,z}} \quad (5.48)$$

$$t_s = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (5.49)$$

Die Wellenzahlen k sind durch den Einfallswinkel Θ_i und den Transmissionswinkel Θ_t durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt:

$$k_{i,z} = k_i \sin \Theta_i \quad (5.50)$$

$$k_{t,z} = n k_t \sin \Theta_t \quad (5.51)$$

Für eine p-polarisierte Welle lauten die Koeffizienten

$$r_p = \frac{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}}{n^2 k_{i,z} - k_{t,z}} \quad (5.52)$$

$$t_p = \frac{2k_{i,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (5.53)$$

Der Zusammenhang ist grafisch in Abbildung 5.7 dargestellt. Für diese Darstellung werden die Winkel, anders als in der Optik, in Relation zur Oberfläche definiert und nicht zur Normalen der Oberfläche. Hierbei werden zwei Reflexionen unterschieden, die *specular reflection* und *off-specular reflection*. Bei der

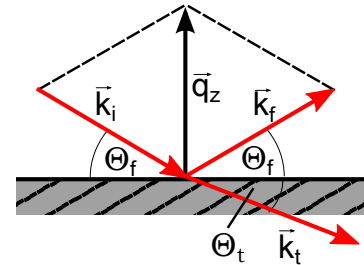


Abbildung 5.7.: Skizze der Reflexivitätsmessung. Der monochromatische Röntgenstrahl fällt mit Θ_i entlang des Wellenvektors \vec{k}_i ein und wird mit Θ_f entlang des ausfallenden Wellenvektors \vec{k}_f reflektiert bzw. entlang \vec{k}_t transmittiert.

specular reflection sind Einfallswinkel Θ_i und Reflexionswinkel Θ_f identisch, wohingegen die *off-specular reflection* bei $\Theta_i \neq \Theta_f$ detektiert wird. Alle betrachteten Reflexionssignale werden, sofern nicht explizit anders genannt, in *specular reflection* gemessen. In der Praxis ist die Reflexion von p- und s-polarisierten Wellen, aufgrund des fast nicht unterscheidbaren Brechungsindex, nahezu gleich, wodurch die theoretische Betrachtung auf s-polarisierte Wellen beschränkt wird. Wie in der Optik kommt das *Snelliussche* Gesetz $n_1 \cos \Theta_i = n_2 \cos \Theta_t$ mit $n_2 < n_1$ ebenso bei Röntgenstrahlen zur Anwendung. Im Fall von Einfallswinkeln die kleiner als der kritische Einfallswinkel Θ_c sind, tritt externe Totalreflexion auf, wodurch nahezu alle einfallenden Wellen an der Oberfläche reflektiert werden. Wird der Absorptionsterm β vernachlässigt, ist die Lage des kritischen Winkels nur von der Wellenlänge λ und der Elektronendichte ρ_e des Mediums abhängig. Für den Fall von Luft oder Vakuum als Austrittsmedium ($n = 1$) ist der kritische Einfallswinkel Θ_c durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Theta_c = \sqrt{2\rho_e} = \sqrt{\frac{\lambda^2}{\pi} \rho_e r_e} \quad (5.54)$$

Durch die Absorption wird der Winkel der totalen Reflexion aufgeweitet, siehe dazu Abbildung 5.8 Die

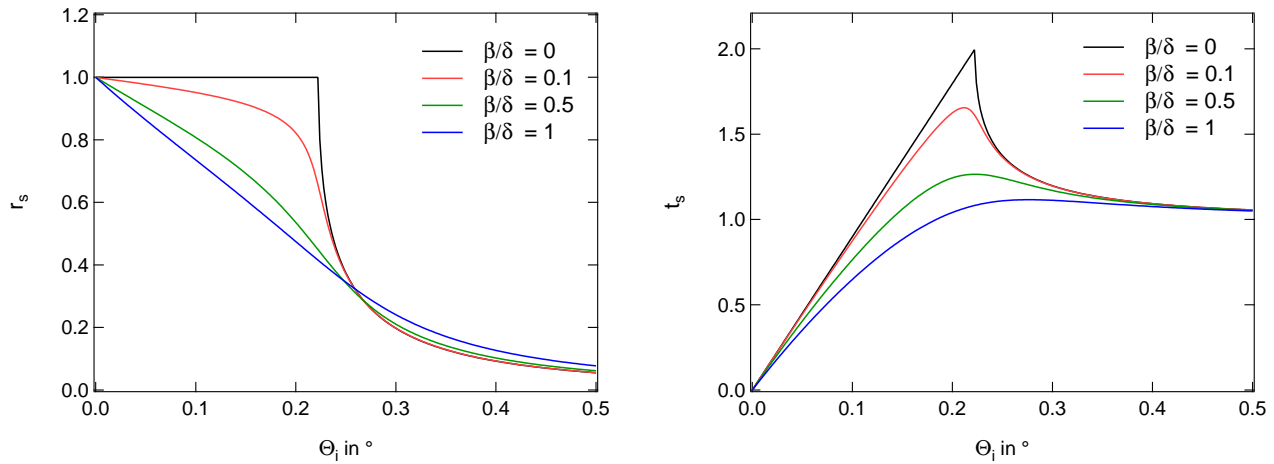


Abbildung 5.8.: Reflexions und Transmissionskoeffizienten nach Gleichung 5.53 und 5.52 für die Reflexion einer Kupfer K_α Röntgenwelle ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) an einer Siliziumoberfläche für verschiedene Absorptions/Dispersionsverhältnisse β/δ .

Definition des Streuvektors ist mit $\vec{q}_z = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ analog zum Streuvektor der Weitwinkelstreuung gegeben

$$q_z = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \Theta \text{ mit } n \approx 1 \quad (5.55)$$

Analog zum kritischen Winkel kann somit ein Streuvektor q_c näherungsweise bestimmt werden

$$q_c \approx 4\sqrt{\pi\rho_e r_e} \quad (5.56)$$

Für die reflektierte Intensität, auch *Fresnel-Reflektivität* genannt, kann in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors folgende Formel aufgestellt werden:

$$R_F(q_z) = |r_s|^2 = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2 \approx \left(\frac{q_c}{2q_z} \right)^4 \quad (5.57)$$

Für eine ideale Oberfläche fällt die Intensität sehr schnell um Größenordnungen ab. Exemplarisch ist der Verlauf in Abbildung 5.9 gezeigt.

Für große Einfallswinkel ($\Theta_i \geq 5\Theta_c$) ist die Intensität von R_F bereits auf 10^{-5} des ursprünglichen Signals abgesunken. Dadurch wird die Obergrenze des Reflexionsexperiments durch die Fähigkeit der Apparatur bestimmt, möglichst kleine R_F zu messen, bevor die Intensität im Untergrund verschwindet.

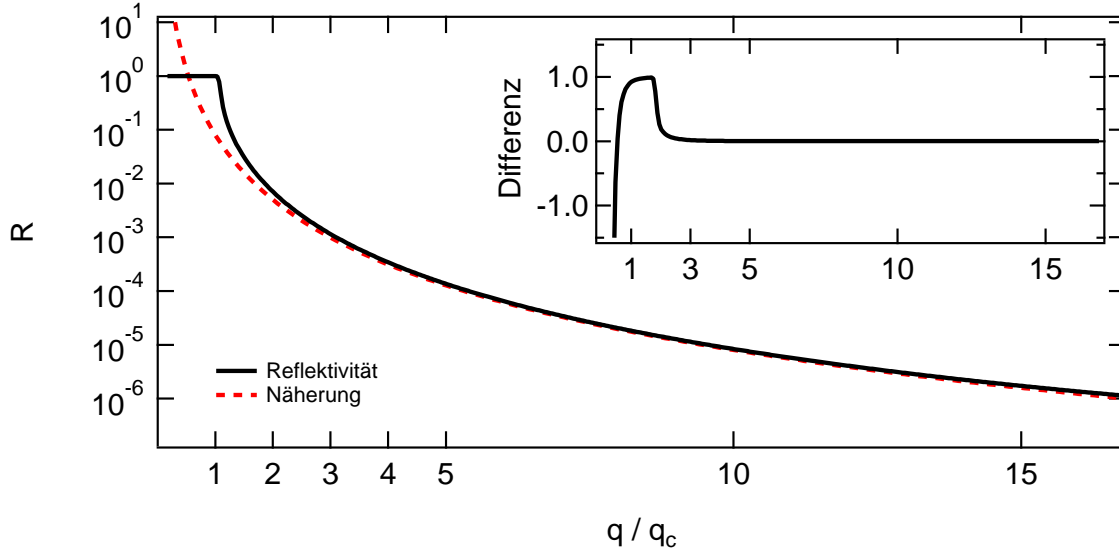


Abbildung 5.9.: Darstellung einer Reflexionskurve für eine perfekte Siliziumoberfläche, an der Röntgenwellen mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ reflektiert werden. Die gestrichelte Linie zeigt die Näherung für $q_z > 3q_c$, die mit steigendem q_z an Gültigkeit zunimmt, während bei kleineren q_z die Näherung deutlich schlechter wird. Der Inset zeigt die Differenz der beiden Kurven zueinander.

5.4.2 Mehrschichtsysteme

Bisher wurde eine Schicht als Reflexionsmedium betrachtet. Diese Darstellung wird in diesem Abschnitt um weitere parallel zum Substrat angeordnete Schichten verschiedener Stoffe erweitert. Dabei wird angenommen, dass die Multilage in Schichten aufgeteilt werden kann, die parallel zueinander liegen und innerhalb der Schicht eine homogene Elektronendichte besitzen, sich jedoch zueinander unterscheiden. Die dazu verwendete Beschreibung, benutzt zwei äquivalente Methoden, die Transfermatrix nach *Abelés* [1,51] und die Rekursionsmethode nach *Parrat* [103].

Matrixmethode nach Abelés

Für jede Schicht j eines Mehrschichtsystems kann die Amplitude des elektrischen Feldes E_j aufgrund der Kontinuitätsbedingungen an der Grenzfläche zwischen Schicht j und $j+1$ an der Stelle $z = z_{j+1}$ ausgedrückt werden. Die Kontinuitätsbedingung besagt, dass alle an der Grenzfläche einfallenden Strahlen, wobei die mit '+' gekennzeichneten Wellen positiv in z -Richtung laufen und die '-' gekennzeichneten in negative z -Richtung, entweder reflektiert oder transmittiert werden. Die zugehörige z -Komponente des Wellenvektors der Schicht j mit Brechungsindex n lautet:

$$k_{z,j} = k \sqrt{(n_j^2 - \cos^2(\Theta))} \quad (5.58)$$

Eine erklärende Darstellung ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

$$E_j^+(z_{j+1}) + E_j^-(z_{j+1}) = E_{j+1}^+(z_{j+1}) + E_{j+1}^-(z_{j+1}) \quad (5.59)$$

$$k_{z,j} (E_j^+(z_{j+1}) + E_j^-(z_{j+1})) = k_{z,j+1} (E_{j+1}^+(z_{j+1}) + E_{j+1}^-(z_{j+1})) \quad (5.60)$$

Die Gleichungen können in eine Matrix zusammengefasst werden.

$$\begin{pmatrix} E_j^+(z_{j+1}) \\ E_j^-(z_{j+1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{j,j+1} & b_{j,j+1} \\ b_{j,j+1} & a_{j,j+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+(z_{j+1}) \\ E_{j+1}^-(z_{j+1}) \end{pmatrix} = \mathbf{R}_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+(z_{j+1}) \\ E_{j+1}^-(z_{j+1}) \end{pmatrix} \quad (5.61)$$

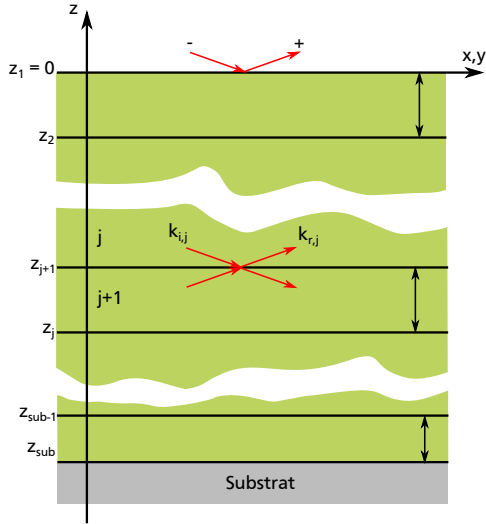


Abbildung 5.10.: Schematische Darstellung des Modells zur Berechnung der Reflektivität nach Abelés N-Schichtsystem entlang der z-Achse der Probe. Die Pfeile stehen für die jeweiligen Anteile des elektrischen Feldes, wobei die mit '+' gekennzeichneten Wellen positiv in z-Richtung laufen und die '-' gekennzeichneten in negative z-Richtung. j bezeichnet die Nummer der jeweiligen Schicht (wobei die erste Schicht die Luft/Proben Grenzfläche ist).

Wobei die Terme a, b der Matrix, durch folgende Formel ausgedrückt werden

$$a_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \text{ und } b_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \quad (5.62)$$

Bedingt durch den Koeffizienten $k_{z,j}$ der einzelnen Schichten variiert das elektrische Feld mit jeder Schicht j entlang der z-Achse.

$$\begin{pmatrix} E_j^+(z_j) \\ E_j^-(z_j) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}d} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}d} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+(z_j + d) \\ E_j^-(z_j + d) \end{pmatrix} = \mathbf{T}_j \begin{pmatrix} E_j^+(z_j + d) \\ E_j^-(z_j + d) \end{pmatrix} \quad (5.63)$$

Durch die Matrizen $\mathbf{R}_{j,j+1}$ und \mathbf{T}_j kann durch Multiplikation die Gesamtamplitude des elektrischen Feldes eines Mehrschichtsystems berechnet werden. Beginnend beim Substrat wird die Transfermatrix \mathbf{M} des E-Feldes wie folgt definiert:

$$\begin{pmatrix} E_0^+(z) \\ E_0^-(z) \end{pmatrix} = \mathbf{R}_{0,1} \mathbf{T}_1 \mathbf{R}_{1,2} \mathbf{T}_2 \cdots \mathbf{T}_{sub-1} \mathbf{R}_{sub-1,sub} \begin{pmatrix} E_{sub}^+(z_{sub}) \\ E_{sub}^-(z_{sub}) \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

$$= \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{sub}^+(z_{sub}) \\ E_{sub}^-(z_{sub}) \end{pmatrix} \quad (5.65)$$

$$= \mathbf{M} \begin{pmatrix} E_{sub}^+(z_{sub}) \\ E_{sub}^-(z_{sub}) \end{pmatrix} \quad (5.66)$$

Für das Substrat wird angenommen, dass die einfallenden Wellen vollständig an diesem absorbiert werden, also $E_{sub}^+(z_{sub}) = 0$. Für die Reflektivität kann somit folgende Formel aufgestellt werden:

$$R = |r|^2 = \left| \frac{E_0^+(z_1)}{E_0^-(z_1)} \right|^2 = \left| \frac{M_{12}}{M_{22}} \right|^2 \quad (5.67)$$

Da dieses Verfahren mathematisch sehr effizient ist wurde es bereits in den frühen 1950er Jahren verwendet. Ebenso basiert die Software zur Analyse *Motofit* (409) auf diesem Verfahren.

Rekursionsmethode nach Parratt

Bei dem Rekursionsalgorithmus nach *Parrat* wird der Reflexionskoeffizient r der j -ten Schicht rekursiv analytisch aus der Schicht $(j + 1)$ aufgestellt. Dabei kann die Rekursionsmethode nach Parrat auf zweierlei Weisen verwendet werden. Zum einen kann ein Mehrschichtmodell mit definierter Schichtanzahl

Aufgrund der Anschaulichkeit von Gleichung 5.71 und der mathematischen Effizienz der Matrixmethode nach Parratt werden allgemeine Schlussfolgerungen leichter nachvollziehbar, wodurch die Darstellung der Elektronendichte der jeweiligen Schichten eines Multilayersystems, einfach durch eine stückweise definierte Kastenfunktion angesehen werden kann, deren Übergänge nicht stetig zwischen den einzelnen Schichten sind.

Eine weitere, bisher nicht betrachtete physikalische Größe, ist die Oberflächenrauigkeit, die jede Ober-

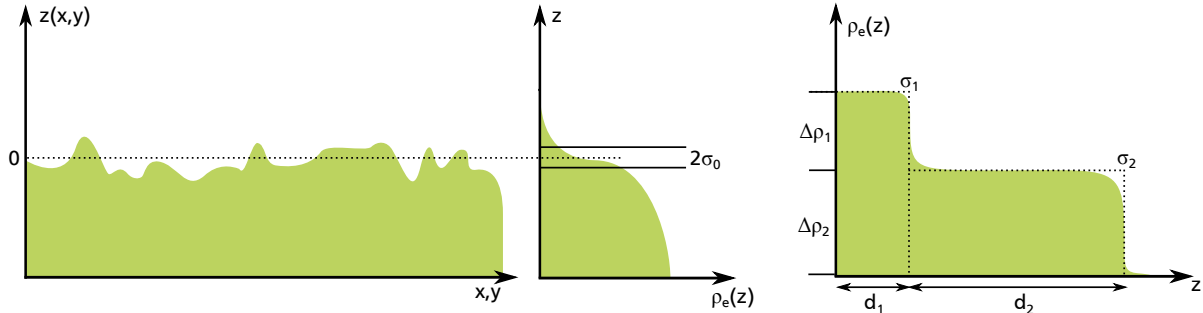


Abbildung 5.12.: Links: Schnittprofil einer rauen Oberfläche, die mikroskopische Unebenheiten um den Mittelwert $z=0$ verteilt. Die resultierende Elektronendichteverteilung ρ_e (mitte) zeigt eine abgerundete Kante an den Rändern der Verteilung. Rechts: Exemplarische Darstellung eines Mehrschichtsystems. Hierbei auf eine Schicht der Dicke d_1 mit einer Elektronendichte ρ_1 und einer Rauigkeit σ_1 eine weitere Schicht mit geringerer Elektronendichte ρ_2 und höherer Dicke d_2 bei erhöhter Rauigkeit σ_2 aufgebracht.

fläche besitzt. Diese Oberflächenrauigkeiten beeinflussen die Elektronendichteverteilung der einzelnen Schichten, wodurch die unstetigen Kastenfunktionen, einer ideal glatten Oberfläche, aufweichen und mit steigender Rauigkeit verschmieren. In Abbildung 5.12 sind die beschriebenen Einflüsse der Rauigkeit schematisch dargestellt. Für die bisherigen Reflektivitäten bedeutet eine raue Oberfläche ein schnelleres Absinken des Signals als für eine ideale Oberfläche mit R_F :

$$R(q_z) = R_F(q_z) e^{-\sigma^2 q_z^2} \quad (5.72)$$

Die allgemeine und einfachste Annahme ist die Beschreibung der Rauigkeit mittels einer Fehlerfunktion $\text{erf}(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z e^{-t^2} dt$, deren Ableitung als Gaußfunktion in die Transmission- und Reflexionskoeffizienten eingeht. Es existieren weitere Beschreibungen, beispielsweise mittels tanh-Funktion, deren theoretische Grundlage ebenso begründbar ist^[7], jedoch ist der Unterschied zum Gaußprofil nur sehr schwer beobachtbar und wird daher nicht weiter beachtet.

Durch den Einfluss der Rauigkeit sinkt das Signal noch schneller ab und limitiert den zugänglichen Messbereich weiter. Für die drei einfachsten Fälle sind die Strukturfaktoren im folgenden gezeigt.

Der einfachste Fall beschreibt eine ideal glatte Oberfläche, deren Übergang als scharfe Kante vorliegt.

$$\Phi(q_z) = 1 \rightarrow \frac{d\rho}{dz} = \delta(z) \quad (5.73)$$

Eine raue Oberfläche beschreibt sich durch

$$\Phi(q_z) = e^{-\frac{q_z^2 \sigma^2}{2}} \rightarrow \frac{d\rho}{dz} = e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \quad (5.74)$$

Das vorherige Beispiel wird nun durch eine homogene Schicht der Dicke d und der Rauigkeit σ_2 erweitert.

$$\Phi(q_z) = \Delta\rho_1 e^{-\frac{q_z^2 \sigma_1^2}{2}} + e^{iq_z d} \Delta\rho_2 e^{-\frac{q_z^2 \sigma_2^2}{2}} \quad (5.75)$$

Eine sukzessive Fortführung dieses Prinzips führt zu einer vollständigen Beschreibung vieler Probensysteme.

5.4.4 Statistische Beschreibung von Oberflächen

Im Detail betrachtet besteht die zuvor erwähnt Rauigkeit als gemittelter Wert über die gesamte betrachtete Oberfläche. Um eine beliebige raue Oberfläche zu beschreiben wird eine sogenannte Konturfunktion $z(\vec{r}_{xy})$ benötigt, die jedem Punkt r_{xy} der Fläche eine Höhe z zuordnet. Daraus kann eine Höhenkorrelationsfunktion für eine Fläche A aufgestellt werden

$$C(\vec{R}) = \frac{1}{A} \int z(\vec{r}_{xy}) z(\vec{r}_{xy} + \vec{R}) d\vec{r}_{xy} = \langle z(\vec{r}_{xy}) z(\vec{r}_{xy} + \vec{R}) \rangle_{\vec{r}_{xy}} \quad (5.76)$$

Der quadratische Unterschied von Punkt \vec{R} zur Ursprungshöhe ist gegeben durch

$$h(\vec{R}) = \langle (z(\vec{r}_{xy}) - z(\vec{r}_{xy} + \vec{R}))^2 \rangle_{\vec{r}_{xy}} \quad (5.77)$$

$$= 2\sigma^2 - 2C(\vec{R}) \quad (5.78)$$

Die mittlere Rauigkeit, auch *root mean square roughness* genannt, ist wie folgt gegeben.

$$C(\vec{0}) = \langle z^2(\vec{r}_{xy}) \rangle = \sigma^2 \quad (5.79)$$

und kann in Gleichung 5.77 eingesetzt werden um eine Darstellung zu erhalten, an der die Grenzen der Korrelationsfunktion $C(\vec{R})$ festgehalten werden können.

$$\frac{\vec{R}}{C(\vec{0})} = 1 + \frac{h(\vec{R})}{2\sigma^2} \quad (5.80)$$

Diese sind so definiert, dass für jeden Ort auf der Oberfläche gilt $C(\vec{R}) < C(\vec{0})$ und $C(\vec{R}) \rightarrow 0$ für $\vec{R} \rightarrow \infty$. Die Höhenkorrelationsfunktion $C(\vec{R})$ kann mittels Fouriertransformation in den reziproken Raum transformiert werden

$$\tilde{C}(\vec{q}_{xy}) = \int C(\vec{R}) e^{-i\vec{q}_{xy}\vec{R}} d\vec{R} \quad (5.81)$$

Durch die umgekehrte Fouriertransformation kann aus der reziproken Korrelationsfunktion die mittlere Rauigkeit ermittelt werden

$$\sigma^2 = \int \tilde{C}(\vec{q}_{xy}) d\vec{q}_{xy} \quad (5.82)$$

Weitere Details zur Rauigkeit sind in *X-Ray Scattering from Soft-Matter*^[130] zu finden.

5.4.5 Beschreibung flüssiger Oberflächen

Im Interesse dieser Arbeit liegt, neben der die Untersuchung von Substanzen auf festen Substraten, die Untersuchung von amphiphilen Monolagen auf flüssigen Substraten, die neben der Elektronendichte der Schicht, durch weitere Parameter beschrieben werden können. Darunter fallen die Oberflächenspannung γ und die Viskosität η (die im weiteren Verlauf vernachlässigt wird). Der Einfluss der Oberflächenspannung kann anhand der sogenannten *Kapillarwellen* verdeutlicht werden, da diese einen Hauptteil zur Rauigkeit einer Flüssigkeitsoberfläche beitragen.

Wellen die sich auf einer flüssigen Oberfläche ausbreiten können durch ihre unterschiedliche Rückstellkraft in zwei Regime unterteilt werden, deren Dispersionsrelation wie folgt aussieht

$$\omega^2 = q_{xy} \left(g + \frac{\gamma}{\rho} q_{xy}^2 \right) \quad (5.83)$$

Die *Schwerewellen* werden durch die Gravitation g dominiert. Diese Wellen treten in Wellenlängen oberhalb von $\lambda_w > 2\pi\sqrt{\frac{\gamma}{\rho}g}$ auf. Für kleinere Wellenlängenbereiche ist die Oberflächenspannung der dominierende Term. Um die Oberfläche in Schwingung zu versetzen, muss Arbeit gegen die Schwerkraft und die Oberflächenspannung, zwecks Schaffung neuer Oberfläche verrichtet werden. Diese Arbeit pro Einheitsfläche entspricht der Änderung der freien Energie ΔF .

$$\Delta F(z(\vec{r}_{xy})) = \int \gamma \left(\sqrt{1 + |\nabla z(\vec{r}_{xy})|^2} - 1 \right) + P(z(\vec{r}_{xy})) + \Delta\mu(z(\vec{r}_{xy})) \, d\vec{r}_{xy} \quad (5.84)$$

$\Delta\mu$ beschreibt das chemische Potential (welches im Folgenden vernachlässigt wird) und $P(z(\vec{r}_{xy}))$ das Gravitationspotential. Aus dieser Gleichung kann unter der Annahme, $|\nabla z(\vec{r}_{xy})|^2$ ist klein, die Fouriertransformierte der Höhenkorrelationsfunktion ermittelt werden.

$$\tilde{C}(\vec{q}_{xy}) = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma} \cdot \frac{1}{q_{xy}^2 + \left(\frac{\rho g}{\gamma}\right)} \quad (5.85)$$

Die Korrelationsfunktion wird durch zwei Grenzen beschränkt, die untere Grenze, der *gravitational lower cutoff* $q_{l,c}$, wird durch $\sqrt{\rho g / \gamma}$ mit einer Größenordnung von 10^{-7}Å definiert. Für die obere Grenze wird die Molekülgröße κ angenommen, deren zugehöriger Streuvektor durch $q_{u,c} = \pi/\kappa$ gegeben ist. Daraus kann für die Rauigkeit einer Flüssigkeitsoberfläche folgende Formel aufgestellt werden

$$\sigma^2 = \int_{q_{l,c}}^{q_{u,c}} C(\vec{q}_{xy}) \, d\vec{q}_{xy} = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \left(\frac{q_{u,c}^2 + q_{l,c}^2}{q_{l,c}^2} \right) \quad (5.86)$$

5.4.6 Reflexion an der flüssigen Oberfläche

Durch die Höhenverteilung, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, wird die Reflexionsbedingung verletzt und es kommt zu diffuser Streuung. Eine erweiterte Darstellung von Abbildung 5.7 in Abbildung 5.13 zeigt den Einfluss der zusätzlichen Streukomponente. Im Bereich der Bornschen Näherung lässt sich die gestreute Intensität über die Streufunktion $S(q)$ als Addition der in Reflexionsbedingung (specular) und der diffusen Intensität ausdrücken.

$$S(q) = \underbrace{\frac{\Delta\rho^2}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \delta(\vec{q}_{x,y})}_{\text{specular}} + \underbrace{\frac{\Delta\rho}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \int \int \left(e^{q_z^2 C(x,y)} - 1 \right) e^{-i(q_x x + q_y y)} \, dx \, dy}_{\text{diffus}} \quad (5.87)$$

Es ist zu erkennen, dass sowohl der diffuse wie auch der nicht diffuse Anteil der Streuung vom Kontrast $\Delta\rho$ der Elektronendichte abhängen und die Grenzflächen mit geringem Kontrast wenig diffus streuen. Im Bereich außerhalb der Bornschen Näherung kann die Streuung auch für kleine Winkel berechnet werden. Dabei wird von einer glatten Oberfläche ausgegangen, die eine Rauigkeit als Störung erfährt. Diese Näherung wird als *distorted wave born approximation* bezeichnet. Als wesentliches Ergebnis kann die Intensität des diffus gestreuten Anteils durch folgende Formel ausgedrückt werden

$$I_{\text{diff}} = |t_i(\Theta_i)|^2 S_{\text{diff}} |t_f(\Theta_f)|^2 \quad (5.88)$$

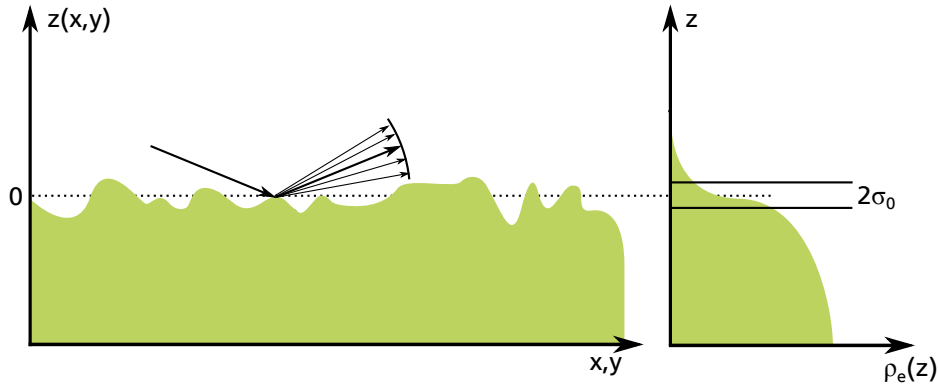


Abbildung 5.13.: Schnittprofil einer rauen Oberfläche. Die hervorgehobenen Pfeile markieren den einfallenden Strahl und den in Reflexionsbedingung reflektierten Strahl nach Abbildung 5.7. Die durch die Rauigkeit erzeugte diffuse Streuung wird durch die dünnen Pfeile dargestellt. Das zugehörige Elektronendichteprofil ist im rechten Bildabschnitt dargestellt.

Wie Formel 5.88 zeigt, sind sowohl die Transmissionsfunktion $t_i(\Theta_i)$ für den Einfallswinkel Θ_i als auch für den Ausfallwinkel $t_f(\Theta_f)$ aus der Fresneltheorie enthalten. Für große q_z ist der Grenzfall die Bornsche Näherung und für kleine q_z die Transmissionsfunktion, die ein Maximum bei $\Theta_i = \Theta_c$ und $\Theta_f = \Theta_c$ zeigen. Die ersten Erklärungen wurden von Y. Yoneda^[137] gegeben, der die Ursache in den Valenzelektronen der von ihm untersuchten Metalloberflächen sah. Heute sind diese Peaks noch als *Yoneda-Peaks* bekannt und werden zur gezielten Untersuchung von Kristallorientierungen verwendet. Die Grundlage zur Berechnung der an flüssigen Oberflächen gestreuten Intensität ist Gleichung 5.88. Das Integral wird mit der Fouriertransformierten von Gleichung 5.85 ausgewertet. Ein zusätzlicher Beitrag wird aus der diffusen Streuung aus Gleichung 5.87 genommen, der mit der Auflösungsfunktion der Apparatur gefaltet wird, um eine Verbreiterung durch diese zu erfassen. Dazu wird nach Sanyal ein gaußförmiges Strahlprofil der breite σ_q hinzugenommen^[120]:

$$I = I_0 \frac{q_c^4}{16q_z^3} (2k_i \sin \Theta)^{-1} e^{-q_z^2 \sigma_{\text{eff}}^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1-\eta}{2}\right) {}_1F_1\left(\frac{1-\eta}{2}; \frac{1}{2}; -\frac{q_y^2 L}{4\pi^2}\right) |t_i(\Theta_i)|^2 |t_f(\Theta_f)|^2 \quad (5.89)$$

σ_{eff} ist die effektive Rauigkeit, die später diskutiert wird. $\Gamma(x)$ ist die Gammafunktion und L gibt die effektive Kohärenzlänge entlang der Oberfläche an. Die Eigenschaften der Flüssigkeit werden mit dem Parameter η beschrieben und enthält neben der Oberflächenspannung γ auch die Temperatur als Parameter:

$$\eta = \frac{k_b T}{2\pi\gamma} q_z^2 \quad (5.90)$$

Weitere Terme sind:

$$q_y = k_i (\cos \Theta_i - \cos \Theta_f) \quad (5.91)$$

$$q_z = k_i (\sin \Theta_i + \sin \Theta) \quad (5.92)$$

$${}_1F_1(a; b; c) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!}, (x)_n = x(x+1)(x+2)\dots(x+n-1) \quad (5.93)$$

$$t_{i,f}(\Theta_{i,f}) = \frac{2 \sin \Theta_{i,f}}{\sin \Theta_{i,f} + \sqrt{\sin^2 \Theta_{i,f} - \sin^2 \Theta_c}} \quad (5.94)$$

${}_1F_1$ ist die Kummerfunktion, welche die Lösung einer Differentialgleichung des Typs

$$\left(x \frac{d^2 y}{dx^2} + (c-x) \frac{dy}{dx} - by = 0 \right) \quad (5.95)$$

darstellt. Die Kummerfunktion beinhaltet eine Beschreibung der Intensität in Reflexionsbedingung inkl. der Verbreiterung durch die Messapparatur.

$$e^{-(1-\frac{\eta}{2})\frac{q_y^2}{2\Delta q_y^2}} \text{ für } \frac{q_y}{\Delta q_y} < 1, \quad (5.96)$$

Sowie eine Beschreibung der diffusen Streuung außerhalb der Reflexionsbedingung mittels eines Potenzgesetzes.

$$q_y^{\eta-2} \text{ für } \frac{q_y}{\Delta q_y} \gg 1 \quad (5.97)$$

Diese Gleichungen beschreiben das allgemeine Verhalten des Reflexionsmaximums. Aus Gleichung 5.89 kann die Reflektivität in Reflexionsbedingung ermittelt werden.

$$I_{\text{spec}} = I_0 \frac{q_c^4}{16q_z^4} e^{-q_z^2 \sigma_{\text{eff}}^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1-\eta}{2}\right) \quad (5.98)$$

$$= R_F e^{-q_z^2 \sigma_{\text{eff}}^2} \quad (5.99)$$

Die Graphen in und außerhalb der Reflexionsbedingung sind in Abbildung 5.14 für eine Reflexionsmessung an einer Wasseroberfläche gezeigt.

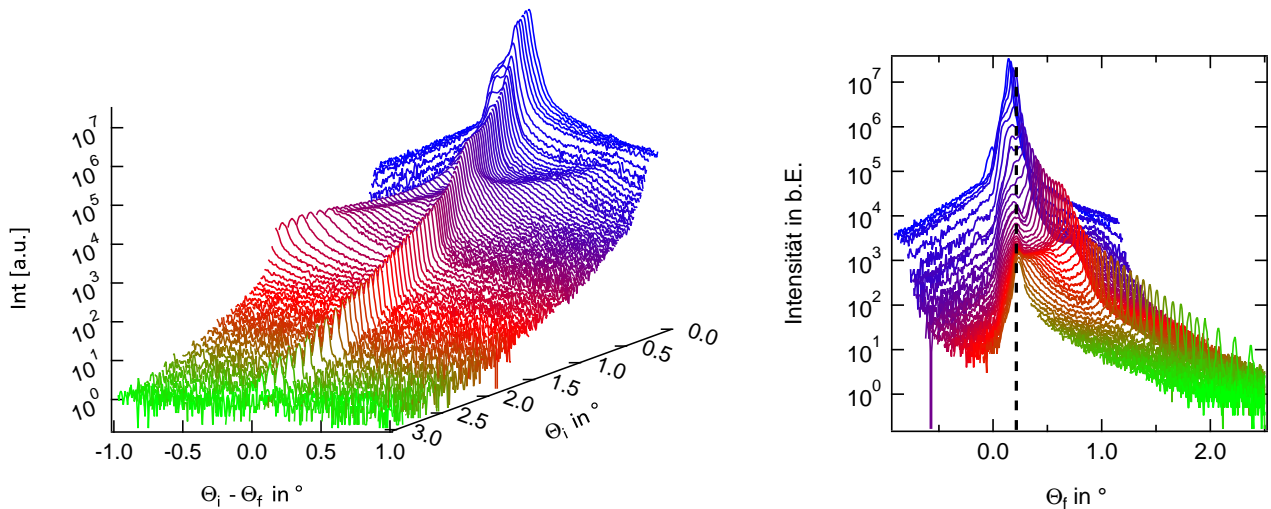


Abbildung 5.14.: Darstellung der Intensität in Reflexionsbedingung und diffuser Streuung. Im linken Graph ist eine Auswahl von Streukurven für eine Wasseroberfläche gezeigt. Die Reflexionsbedingung ist bei $\Theta_i - \Theta_f = 0$ erfüllt und die diffuse Streuung liegt daneben. Es zeigt sich bei kleinen Einfallswinkeln Θ_i ein Wandern des diffusen Streumaximums, das als Yoneda Peak bezeichnet wird. Der rechte Graph zeigt eine Auswahl der Intensität einiger Streukurven gegen den Ausfallwinkel Θ_f bei konstantem $\Theta_i = 1^\circ$. Die Daten entstammen aus [66].

5.4.7 Effektive Rauigkeit

Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, dass die Rauigkeit flüssiger Oberflächen verschiedene Ursachen hatten. Zum einen die thermisch aktivierten Kapillarwellen σ und eine *intrinsische Rauigkeit* σ_{in} . Eine Review wurde von *Gelfand* und *Fischer*^[47] gegeben. Dabei tragen mikroskopische Fluktuationen bedingt durch einen Dichtegradienten an der Oberfläche zu einer Aufweichung des Grenzflächendichteprofiles bei, was ein weiches Dichteprofil in die Berechnung der Reflektivitäten bringt und als intrinsische Rauigkeit σ_{in} bezeichnet wird.

Eine thermische Anregung der Oberfläche verursacht die sogenannten Kapillarwellen und bilden den zweiten Teil der Rauigkeit σ , siehe Gleichung 5.86. Beide Beiträge lassen sich voneinander trennen, da die Kapillarwellen im Vergleich zu der Oberflächenfluktuation langwelliger sind. Diese Beiträge führen zu einer *effektiven Rauigkeit* die sich als Quadratsumme der Einzelbeiträge schreiben lässt.

$$\sigma_{\text{eff}}^2 = \sigma_{\text{in}}^2 + \sigma^2 \quad (5.100)$$

5.5 Experimentelle Realisierung der Röntgenreflektometrie

Um eine detaillierte Analyse der dünnen Schichten sowohl auf festen Substraten als auch an der flüssig/Gas Grenzfläche durchzuführen, wird ein *Bruker D8 Advance* Reflektometer verwendet. Dabei ist für die Messungen an festen Substraten ein Feststoffprobenhalter eingebaut, der die Oberfläche mit einer $\Theta - \Theta$ Geometrie abtastet. Für Untersuchungen an der flüssig/Gas Grenzfläche wird ein Probenhalter verwendet der im Rahmen einer Vorarbeit erstellt wurde^[65]. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 5.15 gezeigt.

Der Röntgenstrahl wird mit einer Röntgenröhre mit Kupferanode erzeugt, dabei wird 40 kV als Beschleunigungsspannung und 40 mA als Anodenstrom verwendet. Der so erzeugte Röntgenstrahl ist linienfokussiert und wird mit einem Göbelspiegel monochromatisiert, bevor er durch Kollimatorblenden weiter beschnitten wird. Zur Intensitätsreduktion ist ein Rotationsabsorber mit verschiedenen starken Absorbern eingefügt. Im Anschluss wird der Strahl durch eine weitere Blende von dem K_β Strahlanteil bereinigt.

Der Detektor ist ein Vântec Liniendetektor der an einer Messposition ein Winkelfenster von 2° aufnehmen kann, wobei die Reflexionsbedingung im Zentrum des Detektorfensters erfüllt ist. Der Vorteil dieser Art der Detektion liegt in der gleichzeitigen Messung des Reflexionssignals in Reflexionsbedingung und der diffusen Streuung. Die Winkeleinstellung erfolgt über zwei unabhängige Goniometerarme, die mit einer Genauigkeit von $0,001^\circ$ bewegt werden können.

Tabelle 5.2.: Betriebsdaten des Bruker D8 Advance Röntgendiffraktometer

Röntgenröhre	Kupferröhre mit <i>longfine</i> Schlitzfokus
Wellenlänge	1,54 Å (8,05 keV)
Betriebsspannung	40 kV mit 40 mA Anodenstrom
Kollimation	Zwei Schlitze mit 0,1 mm Öffnung
Absorber	Rotationsabsorber mit Absorptionskoeffizienten von 6200 80 8.86
Detektor	Vântec-1 mit 2° Messfenster Winkelauflösung 0.0062°
Goniometer	Schrittweite 0.001°

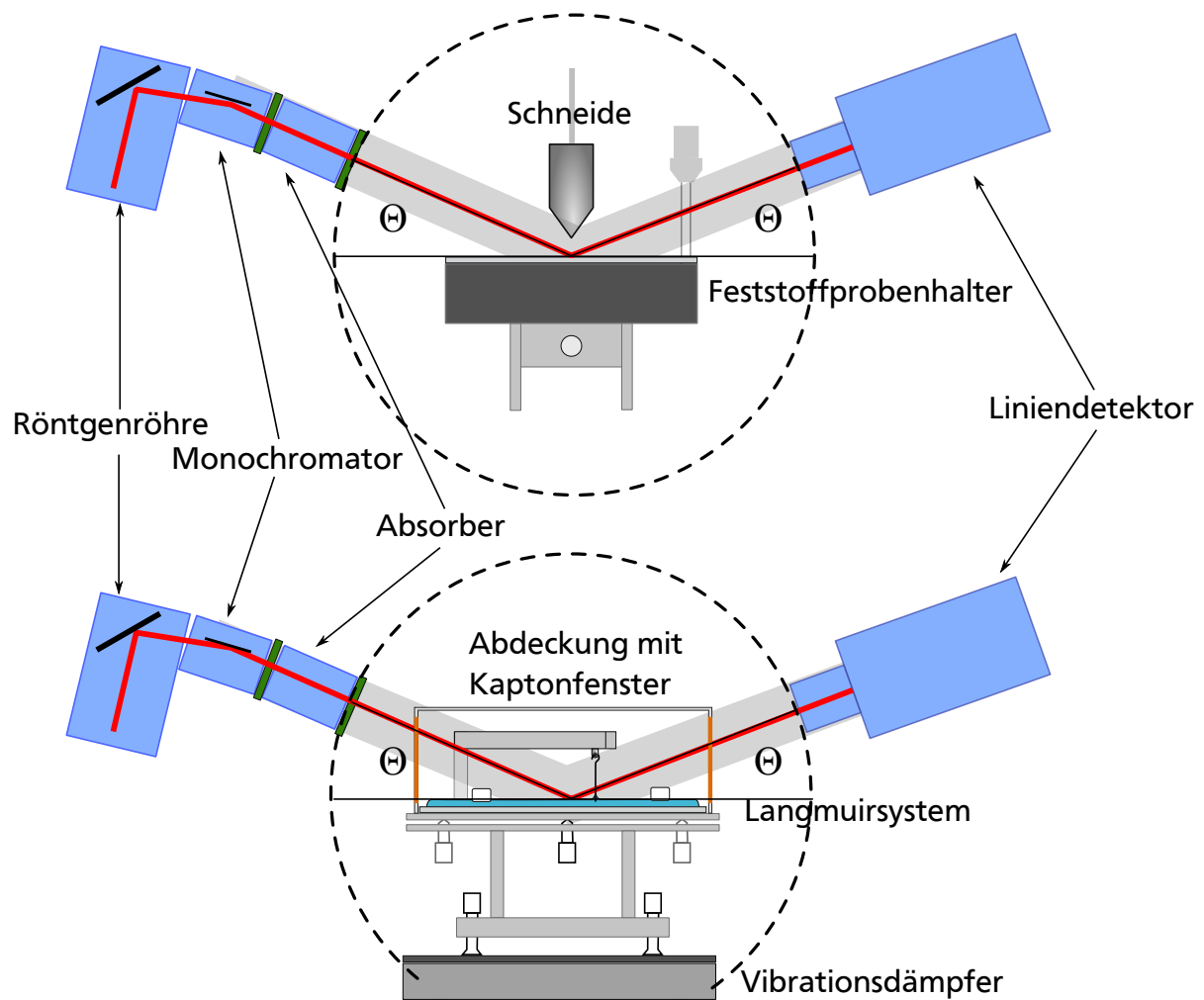


Abbildung 5.15.: Skizze der Probenhalter in der Röntgenreflektometrie. Neben den Elementen der Röntgenmessung, wie Röntgenröhre, Monochromator, Absorber und Liniendetektor, sind die verschiedenen Aufbauten zur Probenpositionierung gezeigt. Oben ist der Feststoffprobenhalter gezeigt, der Feingewindeschraube verkippt und in der Höhe verstellt werden kann. Die Schneide kann ebenfalls mittels Stellschraube in der Höhe variiert werden. Unten ist das Langmuirsystem mit Plexiglasabdeckung gezeigt. Um die Durchlässigkeit der Röntgenstrahlung durch die Plexiglasabdeckung zu gewährleisten sind Kaptonfenster eingelassen. Die Positionierung erfolgt über Stellschrauben, die den Probenstisch mit dem Langmuirsystem in der Waage halten. Zur Reduktion der Umgebungsschwingungen ist das ganze System auf einem vibrationsdämpfenden Tisch gelagert.

5.5.1 Messungen auf festen Substraten

Proben die auf festen Substraten aufgebracht sind, werden durch einen Messtisch am Drehpunkt des Goniometers positioniert und durch Unterdruck, der über eine Saugpumpe und kleine Löcher auf der Tischoberfläche appliziert wird, gegen Verrutschen, während der Messung, fixiert. Bedingt durch die kleinen Messwinkel ist die bestrahlte Fläche variabel und es entsteht ein sogenannter Footprint, effektiv ein Bereich hinter dem Drehpunkt des Goniometers, der angestrahlt wird, aber nicht in Reflexionsbedingung streut bzw. dessen Strahlen nicht in Reflexionsbedingung den Detektor treffen. Daher ist die Größe der Probe mindestens 2 cm in der Breite, was der Strahlbreite entspricht, und mindestens 2 cm in der Länge zu wählen. Für eine korrekte Justage ist es notwendig den Probenhalter parallel zum Strahlverlauf auszurichten, um eine Verbreiterung des Strahls zu vermeiden, wie es in Abbildung 5.16(links) angedeutet ist. Eine direkte Kontrolle dieser Verkipfung erfolgt über die angebrachte Schneide, da diese im Rahmen der Kalibrierung der Röhre parallel zum Strahlverlauf ausgerichtet wird und daher als Referenz geeignet ist. Weiterhin kann ein Verkippen entlang der Rotationsebene der Goniometerarme

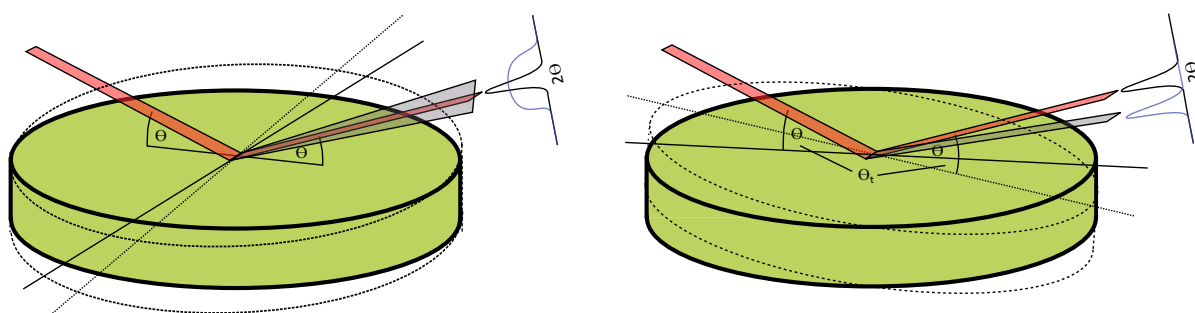


Abbildung 5.16.: Skizze zur Darstellung des Strahlverlaufs in Abhängigkeit von der Verkipfung des Probenhalters. Der ideale Strahlverlauf auf einem ausgerichteten Probenhalter ist in rot gekennzeichnet und die resultierende Streukurve ist in Schwarz eingezeichnet.

Links: Die gestrichelten Linien zeigen einen senkrecht zur Strahlrichtung verkippten Probenhalter, dessen Reflexionskurve aufgrund des ausgeweiteten reflektierten Strahls (blau) stark verbreitert ist.

Rechts: Die gestrichelten Linien zeigen einen zur Strahlrichtung verkippten Probenhalter, dessen Strahl aufgrund der Verkipfung nicht beim erwarteten Reflexionsmaximum auftritt, sondern um den Winkel Θ_t verschoben ist.

zu einer Verschiebung des Reflexionsmaximums führen, wodurch die Messergebnisse verfälscht werden. Der Einfluss dieser Verkipfung ist in Abbildung 5.16(rechts) skizziert. Die Korrektur dieser Verkipfung kann über ein iteratives Verfahren korrigiert werden. Wenn Röntgenröhre und Detektor in einem Winkel von 180° zueinander stehen wird die gemessene Zählrate mittels Schneide auf 50 % des Maximalwertes reduziert. Im zweiten Schritt wird eine Reflexionskurve bei kleinen Winkeln vermessen und die Position des Maximums protokolliert. Sollte der Probenhalter verkippt sein, so wandert das Maximum entlang der theoretischen Reflexionsbedingung. Mittels softwarebasierter Justage der Goniometerarme, kann ein etwaiges Verkippen korrigiert werden. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis sich die relative Abweichung des Maximums über die verschiedenen Messwinkel nicht mehr verändert.

5.5.2 Messungen an der flüssig/Gas Grenzfläche

Als Probenhalter für Monolagen, die auf flüssigen Subphasen untersucht werden, dient das Kibron μ Through System, das in Kapitel 3.4 beschrieben wurde. Aufgrund der Sensitivität der Subphase auf Vibrationen aus jeglicher Quelle wird das System auf einen aktiv vibrationsdämpfenden Tisch TS150 der Firma HSL Scientific Instruments befestigt. Dadurch werden sowohl Gebäudeschwingungen als auch Vibrationen durch die Bewegung der Goniometerarme abgefangen.

Eine Herausforderung ist die korrekte Justage der Probenoberfläche auf den Drehpunkt der Goniometerarme, damit der Mittelpunkt der beleuchteten Fläche nicht über die Probe wandert und eine

ungleichmäßige Ausleuchtung erzeugt. Der Feststoffprobenhalter wird über Stellschrauben auf diese Position gebracht und mittels Reflexionsmessungen bei festem Einfallswinkel überprüft und korrigiert. Für Flüssigkeiten treten weitere Effekte, wie beispielsweise Verdunstung, Vibrationen durch Luftströmung und Verunreinigungen auf der Wasseroberfläche auf. Um die Einflüsse der Umwelt zu minimieren wird das gesamte Langmuirsystem von einer Plexiglashaube umhüllt, die den schnellen Austausch von Luft verhindert. Für die optimale Transmission der Röntgenstrahlung durch die Wände der Isolationsbox sind an den Seitenflächen Fenster mit Folien aus Polyimid eingelassen. Der gesamte Messaufbau befindet sich auf einem Dreifuß der mit Stellschrauben und Wägelibellen ausgerichtet wird.

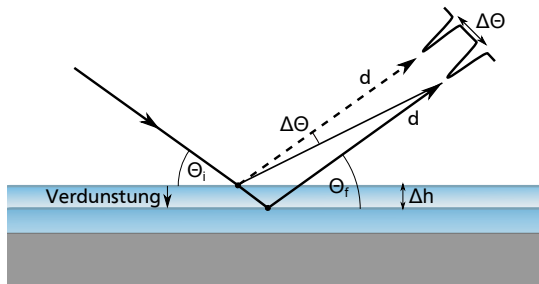


Abbildung 5.17.: Skizze zur Erläuterung des Einfluss des Effekts der Verdunstung einer Flüssigkeitsoberfläche auf die Position eines gemessenen Röntgenstreu-signals.

Für die Feinjustage der Flüssigkeitsoberfläche wird diese für alle Experimente so eingestellt, dass die Position des Maximums der reflektierten Intensität dem Einfallswinkel des Röntgenstrahl entspricht. Dazu wurden drei Referenzpunkte angefahren und das Signal des Detektors bei den Einfallswinkeln $\Theta_i = 1^\circ, 1,5^\circ, 2^\circ$ so eingestellt, dass das jeweilige Maximum bei $2\Theta = 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ$ detektiert wird. Bedingt durch die Flüssigkeitsoberfläche und die damit verbundene Verdunstung kann ein Absinken der Reflexionsposition nicht vollständig unterbunden werden, es zeigt sich jedoch, dass der Dampfdruck im endlichen Volumen der Isolationsbox nach einiger Zeit ein Gleichgewicht erreicht, was den Effekt der Verdunstung minimiert. Der

Einfluss der Verdunstung ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Da auch während des Experiments der Füllstand des Trops sinkt, ist der Einfluss auf das Maximum der detektierten Streuwinkel durch folgende Abhängigkeit für kleine Winkel genähert worden:

$$\Delta h = \frac{d \cdot \sin(\Delta\Theta)}{2 \cos(\Theta_i)} \quad (5.101)$$

Wobei d der Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektorebene ist.

5.5.3 Datenaufbereitung

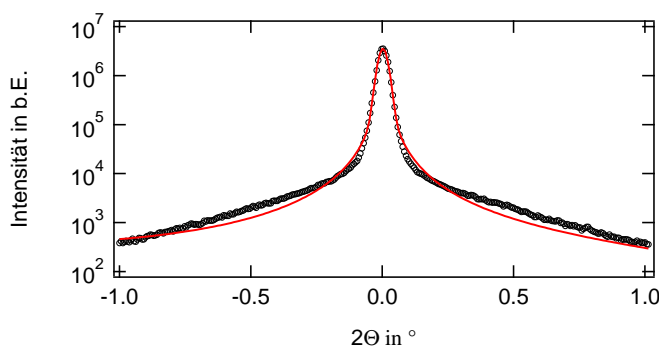


Abbildung 5.18.: Primärstrahlprofil mit einem Absorber entlang der Primärstrahlachse gemessen. Die eingezeichnete Messkurve ist ein Pseudo-Voigt-Profil, das den Primärstrahlverlauf beschreibt. Am Rande wird der Untergrund nur schlecht beschrieben, ist jedoch aufgrund der logarithmischen Darstellung vernachlässigbar.

Um die Daten während eines Reflexionsexperiments aufzunehmen wurden die Messungen in dieser Arbeit mittels automatisierten Skripten durchgeführt, die für jeden Messpunkt die Positionen und Messzeiten der Röntgenröhre, Detektor, Stärke der Absorber festlegen. An jedem Messpunkt wurde ein Winkelfenster von $\Delta\Theta = 2^\circ$ aufgenommen. Dabei wird die Messzeit mit steigendem Einfallswinkel schrittweise erhöht, jeder Messpunkt wird mindestens $t = 10$ s vermessen, wobei die Messzeit aufgrund der geringeren Reflexivität mit steigendem Winkel auf bis zu $t = 60$ s erhöht wird. Ebenso werden die Schrittweiten variiert um die Abtastrate der Reflexionen möglichst effizient aufzunehmen, die minimale Schrittweite beträgt $\Delta 2\Theta = 0,01^\circ$.

Um den Detektor vor Schaden durch eine zu hohe Intensität zu schützen, wurden bei kleinen Winkel Absorber verschiedener Stärke in den Strahlen-gang eingebracht, die Faktoren der Absorption sind im vorliegenden Fall (6400; 80; 8,86; 1). Der stärkste

Absorber wird hierbei nur verwendet um das direkte Strahlprofil der Röntgenröhre zu vermessen und findet in regulären Messzyklen keine Verwendung, das Strahlprofil des Primärstrahls ist in Abbildung 5.18 gezeigt.

Da die Absorber mittels Messskript an festen Winkelpositionen verändert werden, kann eine Rück-schrittkorrektur durchgeführt werden. Bei dieser Korrektur wird sichergestellt, dass die Intensität durch den neu eingebrachten Absorber nicht die maximale Zählrate des Detektors übersteigt. Dazu werden die letzten vier der vorher gemessenen Messpunkte vermessen. Eine Gesamtübersicht über das Messskript ist in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3.: Wichtige Kenndaten der experimentellen Messskripte zur Messung der Reflektivität. Die Zeitangabe bezeichnet die Akkumulationszeit des Detektors.

Winkelbereich Θ_i	Schrittweite $\Delta\Theta$	Anzahl Schritte	Messzeit Δt
0,08° – 2,00°	0,02°	101	10s
2,00° – 3,00°	0,04°	25	40s
3,00° – 4,00°	0,05°	20	30s
4,00° – 6,00°	0,10°	20	60s

Die einzelnen Schritte der Rohdatenverarbeitung sollen im Folgenden kurz beschrieben werden, eine detaillierte Beschreibung ist in der Dissertation von Martin Kraska^[65] zu finden. Die wichtigsten Schritte der Rohdatenanalyse werden in *IgorPro* durchgeführt, zuvor werden die Messdaten aus dem *DiffraC Plus raw*-Format in ASCII Dateien konvertiert, wobei jede Datei aus exakt zwei Spalten besteht: Detektorwinkel 2Θ in ° und Intensität I in counts. Das Analyseskript in *Igor Pro* übernimmt dabei die folgenden Schritte:

- Einlesen der Datensätze.
- Evtl. Reduktion der Datensätze, um das diffuse Streusignal zu entfernen.
- Berechnung der Fehler für die gemessenen Datenpunkte durch $\Delta I = \sqrt{I}$.
- Korrektur der Absorptionsfaktoren für die resultierenden Messsignale.
- Zeitliche Normierung der Messzeiten für die Intensitäten der einzelnen Winkelschritte auf $t = 10$ s.
- Korrektur des Untergrunds durch eine Beschreibung der *specular reflectivity* mittels Gaussfunktion.
- Berechnung der Reflektivität aus den untergrundkorrigierten Daten.

Durch diese Schritte kann aus den Rohdaten eine vollständige Reflexionskurve berechnet werden. Die Rohdaten und die daraus resultierende Reflexionskurve sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Die farbigen Kurven beschreiben das Signal, das an den zugehörigen Einfallswinkel aufgenommen wurde. Die Kurve wurde dabei bereits nach dem beschriebenen Verfahren korrigiert und normiert. Aus der Beschreibung mittels Gaussfunktion wird die Amplitude des jeweiligen Punktes um den Untergrund korrigiert und durch Integration der Fläche der Gausskurve die Intensität am jeweiligen Einfallswinkel bestimmt.

5.5.4 Datenanalyse

Die Reflexionskurven in dieser Arbeit wurden mit der Software *IGOR Pro* und dem Skriptpaket *Motofit Rev. 409* von A. Nelson analysiert^[96]. Dabei wird für alle Datensätze die Matrixmethode nach Abelés verwendet, die mittels eines genetischen Algorithmus zur Optimierung angepasst wurde^[134].

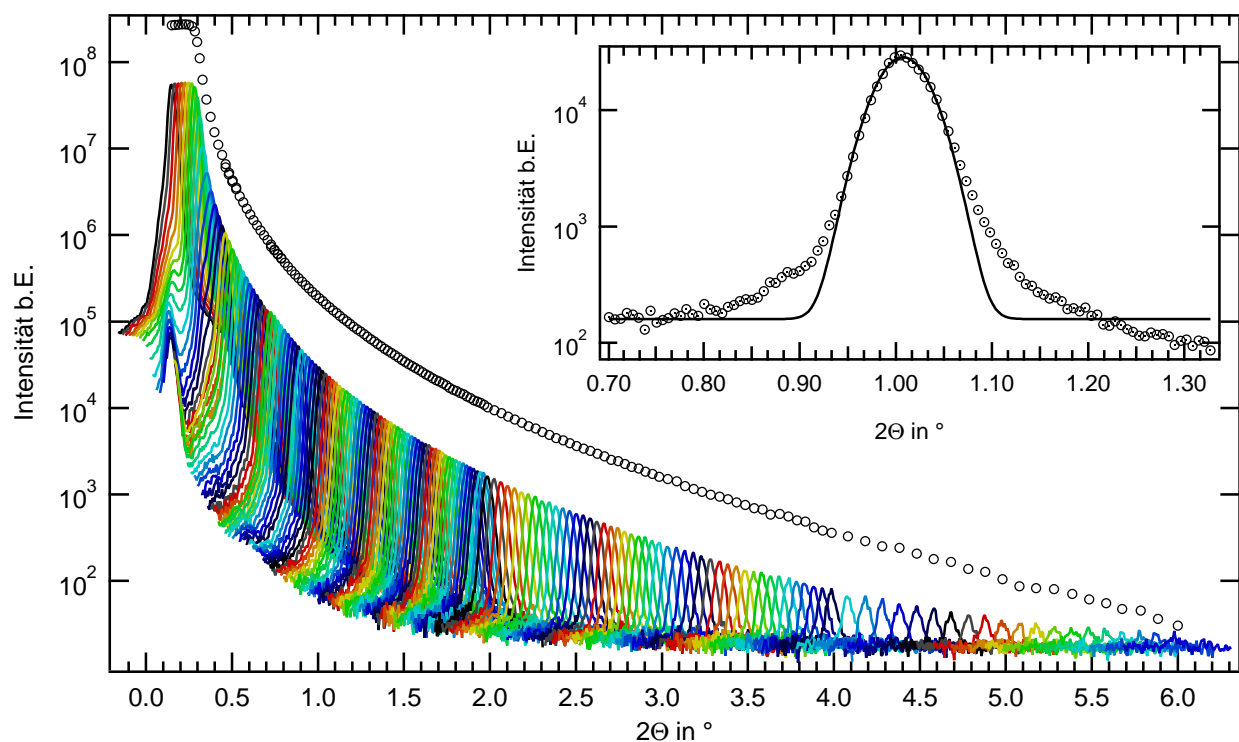


Abbildung 5.19.: Rohdatensignal einer Wasseroberfläche mit einem 1D-Detektor und dem oben beschriebenen Messkript. Die farbigen Kurven beschreiben die Reflexionssignale specular und off-specular. Die resultierenden Intensitäten der Reflexionskurve sind als offene schwarze Kreise dargestellt. Das Inset zeigt eine exemplarische Reflexionskurve für einen Winkel von $2\Theta = 1,00^\circ$ und der zugehörige Fit mittels Gaussfunktion zur Untergrundkorrektur.



6 Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle

In diesem Kapitel wird ein Einblick in den Magnetismus der Übergangsmetalle gegeben, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Die 3d-Übergangsmetalle und insbesondere deren Oxide stellen die wichtigsten Elemente in Bezug auf Magnetismus dar. Die zahlreichen Variationen an Wechselwirkungen dieser Materialien mit ihrer Umgebung werden im folgenden Kapitel vorgestellt. In ersten Abschnitt werden die Grundlagen des isolierten magnetischen Momentes vorgestellt und der Einfluss der Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Atomen und dem sie umgebenden Kristallfeld. Die Darstellung des Konzepts der Magnetometrie ist im Wesentlichen aus dem Buch *Magnetochemie* von Heiko Lueken entnommen^[75]. Zitate anderer Werke sind gesondert gekennzeichnet. Aufgrund einer einfacheren Darstellung ist im Bereich des Magnetismus die Darstellung im cgs-Einheitensystem (CGS) dominierend und nur teilweise durch das SI-Einheitensystem (SI) abgelöst worden.

Aufgrund der einfacheren Vergleichbarkeit werden alle hier gezeigten Größen im cgs-Einheitensystem präsentiert und mittels Tabelle 6.1 in das SI-Einheitensystem konvertiert.

Tabelle 6.1.: Wichtige Einheiten im cgs- und SI-System

Einheit	SI	cgs
Magnetische Flussdichte B	$1 \text{ V s m}^{-2} = 1 \text{ T (esla)}$	$= 10^4 \text{ G (au\ss)}$
Vakuumpermeabilität μ_0	$4\pi \cdot 10^7 \text{ V s A}^{-1} \text{ m}$	$= 1 \text{ G/Oe (rsted)}$
Magnetfeld H	1 A m^{-1}	$= 4\pi/10^3 \text{ Oe}$
Magnetisierung M	1 A m^{-1}	$= 10^3 \text{ emu}$
Magnetisches Moment μ	$1 \text{ J T}^{-1} = 1 \text{ A m}^2$	$= 10^3 \text{ erg G}^{-1} = 10^3 \text{ emu}$

6.1 Das magnetische Moment

Das magnetische Moment eines freien Atoms hat drei Ursachen: den Spin der Elektronen, den Bahndrehimpuls durch ihre Bewegung um den Kern und die Änderung des Bahndrehimpulses, welche durch ein externes Magnetfeld induziert wird. Die ersten beiden Beiträge sind paramagnetisch, während der Dritte einen diamagnetischen Beitrag liefert. Die Magnetisierung M eines Materials ist als die Summe der magnetischen Momente μ pro Volumeneinheit V definiert $M = \frac{\mu}{V}$. Die magnetische Suszeptibilität χ ist eine dimensionslose Größe und beschreibt die Reaktion eines Systems auf einen externen Stimulus, in diesem Fall die Magnetisierung M , die durch die magnetische Feldstärke H hervorgerufen wird. Für magnetisch isotrope Stoffe ist der Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Feldstärke linear $M = \chi H$ und verliert erst bei sehr hohen Feldstärken seine Gültigkeit. Die magnetische Suszeptibilität ist durch folgenden Zusammenhang gegeben, wobei μ_0 die Permeabilität des Vakuums darstellt.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{H} (\text{SI}) = \frac{M}{B} (\text{CGS}) \quad (6.1)$$

χ kann auf verschiedene Weisen normiert werden. In dieser Arbeit wird auf ein Mol der Substanz oder eines Monomers normiert werden, andere Normierungen sind gesondert gekennzeichnet. Die Beiträge der Suszeptibilität werden durch ihr Vorzeichen unterschieden, so sind paramagnetische Beiträge positiv, während diamagnetische Einflüsse ein negatives Vorzeichen besitzen:

diamagnetische Stoffe	$\chi < 0$
Vakuum	$\chi = 0$
paramagnetische Stoffe	$\chi > 0$

Die paramagnetischen und diamagnetischen Beiträge werden im folgenden einzeln diskutiert.

6.1.1 Langevin-Gleichung des Diamagnetismus

Die Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe ist als $\chi < 0$ definiert. Dabei ist die Suszeptibilität allein auf Induktionseffekte zurückzuführen. Durch ein externes Magnetfeld werden die Elektronen in ihrer Bahn durch Induktionsströme gestört. War der mittlere Elektronenstrom um den Kern null, so wird das induzierte magnetische Moment dem äußeren Feld, nach der Lenzschen Regel, entgegenwirken. Die Umlauffrequenz wird als Lamorfrequenz $\omega_L = eB/2m$ bezeichnet. Der induzierte Strom setzt sich aus der Ladung und der Zahl der Umläufe pro Zeit zusammen

$$I = \text{Ladung} \cdot \text{Umläufe pro Zeit} = Z \cdot e \cdot \nu_L \quad (6.2)$$

Das magnetische Moment μ einer Stromschleife mit Radius r ist das Produkt aus Schleifenfläche πr^2 und Strom I . Für eine kugelsymmetrische Verteilung von Z Elektronen um einen Kern folgt für das induzierte magnetische Moment μ

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{4m_e} \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle \text{ (SI)} = -\frac{Ze^2B}{4m_e c} \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle \text{ (CGS)} \quad (6.3)$$

Die daraus resultierende Gleichung für die Suszeptibilität für N Atome ist die Langevin-Gleichung des Diamagnetismus:

$$\chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \text{ (CGS)} \quad (6.4)$$

$$= \frac{\mu_0 N\mu}{B} = -\frac{\mu_0 NZe^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \text{ (SI)} \quad (6.5)$$

Gleichung 6.3 zeigt ein magnetisches Moment, dass lediglich vom angelegten Magnetfeld abhängig ist und daher über alle Temperaturbereich konstant ist. Diamagnetische Suszeptibilitäten in einem Bereich von $\chi_{Dia} = -10^{-4} \dots -10^{-6}$ werden bei salzartigen Verbindungen mit abgeschlossenen Elektronenschalen und vielen Molekülverbindungen erwartet. Eine gesonderte Klasse bilden Supraleiter, deren diamagnetische Suszeptibilität weit höher liegen kann. Generell tritt ein diamagnetischer Anteil bei allen Stoffen auf und muss bei Ermittlung des genauen paramagnetischen Anteils berücksichtigt werden. Eine Temperaturabhängigkeit des diamagnetischen Signals kann, wie gezeigt, für den einfachsten Fall nicht festgestellt werden, lediglich temperaturabhängige Wechselwirkungseffekte können daran etwas ändern. ^[11]

6.1.2 Theorie des Paramagnetismus

Das magnetische Moment μ eines Paramagneten ist direkt mit dem Gesamtdrehimpuls J des Atoms verknüpft. Für ein einzelnes Atom mit einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung, wie sie in den 3d-Ionen vorkommt, kann der Gesamtdrehimpuls durch die Summe aus dem Bahndrehimpuls L und dem Spin S beschrieben werden, der sogenannten LS-Kopplung.

$$J = L + S \quad (6.6)$$

Das magnetische Moment eines Atoms im freien Raum ist gegeben durch:

$$\mu = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (6.7)$$

In Gleichung 6.7 beschreibt μ_B das magnetische Moment eines Elektrons, das Bohrsche Magneton μ_B , und g_j ist der Landé-Faktor welcher sich durch die Quantenzahlen J, L und S ausdrücken lässt.

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6.8)$$

Das Bohrsche Magneton μ_B ist definiert als $\frac{e\hbar}{2m_e c}$ (CGS) und $\frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2$ (SI). Nach Gleichung 6.1 kann die Suszeptibilität durch folgende Gleichung beschrieben werden

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu_0 N_A \mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (6.9)$$

μ_0 ist die Permeabilität des Vakuums und k_B ist die Boltzmann-Konstante. C beschreibt die Curie-Konstante und T die Temperatur.

Gleichung 6.9 ist eine alternative Schreibweise des Curie Gesetzes, welche die magnetische Suszeptibilität eines Materials in lineare Abhängigkeit von der inversen Temperatur bringt. Bedingt durch thermische Fluktuationen sind die magnetischen Dipole im magnetfeldfreien Raum regellos orientiert, wodurch es keine nach außen hin messbare Magnetisierung der Materie gibt. Durch den Einfluss eines äußeren Feldes sind die Dipole bestrebt sich mit ihrer Momentachse entlang der Feldlinien zu orientieren, soweit es die Temperaturen erlauben, da dieser Zustand energetisch begünstigt wird. Daraus resultiert eine makroskopische Magnetisierung parallel zum externen Feld, gegeben durch die Projektion aller magnetischen Dipolmomente innerhalb des Probenvolumens entlang der Feldrichtung. Die treibende Gegenkraft ist die thermische Energie, deren Vorzugsausrichtung eine regellose Ordnung ist. Dieser Beitrag sinkt mit abnehmender Temperatur und wird zu einer steigenden Magnetisierung und Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen führen. Dieses Verhalten lässt sich als umgekehrt proportionale Abhängigkeit durch das Curie Gesetz beschreiben:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N_A g_j \sqrt{J(J+1)} \mu_B^2}{3k_B T} \quad (6.10)$$

Eine optimale Darstellung ist die Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur, wodurch sich die Curie Konstante als Steigung einer Ursprungsgeraden zeigt. Die Gültigkeit des Curie Gesetzes ist auf nicht zu starke Magnetfelder und tiefe Temperaturen beschränkt. Bei zu starken Magnetfeldern strebt die Magnetisierung einem konstanten Wert, der Sättigungsmagnetisierung M_{mol}^∞ entgegen, dabei sind alle magnetischen Momente maximal zum Feld ausgerichtet.

Paramagnetische Suszeptibilitäten liegen in einem Bereich von $\chi_{para} = 10^{-2} \dots 10^{-5}$ und werden durch unvollständig gefüllte Elektronenschalen gebildet, deren ungepaarte Elektronen der d- und f-Schalen ein permanentes magnetisches Moment besitzen. Weitere Beiträge haben keine Abhängigkeit von der Temperatur und werden als Paulischer Paramagnetismus, der Leitungselektronen, oder Van Vleck-Paramagnetismus, von angeregten Atomen innerhalb der Probe, bezeichnet.

6.1.3 Kollektiver Magnetismus

Die magnetischen Dipole einer paramagnetischen Curie-Phase erfahren bei genügend tiefen Temperaturen eine richtende Kraft, dadurch werden etwaige Austauschwechselwirkungen zwischen Elektronen verschiedener Zentren ausgerichtet, was zu einem kollektiven Magnetismus führen kann^[57]. Dabei können die Wechselwirkungen direkt zwischen den Orbitalen unvollständig gefüllter Unterschalen benachbarter Zentren oder indirekt über verbundene Liganden bzw. Leitungselektronen erfolgen und sind dabei häufig auf die Wechselwirkungen im Nahbereich beschränkt. Je nach Struktur können Mehrkern-Einheiten, Ketten, Schichten oder eine magnetische dreidimensionale Ordnung vorliegen, die eine kooperative magnetische Gleichausrichtung erfahren. Man unterscheidet bei magnetischer 3D-Ordnung hinsichtlich der Ausrichtung und Größe der magnetischen Dipole zwischen Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus.

6.1.4 Curie-Weiss-Gesetz

Ein Ferromagnet besitzt ein magnetisches Moment, dass auch ohne äußeres Magnetfeld vorhanden ist. Dazu ist es notwendig, dass die Elektronenspins und die zugehörigen magnetischen Momente regelmäßig geordnet sind. Betrachtet man einen Paramagneten mit N Ionen mit Spin S . Wenn eine innere Wechselwirkung die magnetischen Momente zu einer gleichen Ausrichtung bewegt, erhält man einen Ferromagnet. Dieser ordnenden Wechselwirkung steht die thermische Bewegung entgegen, die bei höheren Temperaturen die Ordnung der Momente zerstört. Die Temperatur bei der die spontane Magnetisierung zerstört wird heißt Curie-Temperatur T_c .

Eine paramagnetische Phase erfährt durch ein externes Magnetfeld B eine Magnetisierung, was Ausrichtung der Spins erzeugt, das durch die Wechselwirkung dieser Spins entstehende Feld kann in der mean-field-Näherung als Molekularfeld B_{ww} betrachtet werden. Die Stärke von B_{ww} wird durch die temperaturunabhängige Konstante λ mit der Magnetisierung M verknüpft.

$$B_{ww} = \lambda M \quad (6.11)$$

Dadurch gilt für die Magnetisierung der paramagnetischen Suszeptibilität χ_p

$$M = \chi_p(B + B_{ww}) \text{ (CGS)} = \frac{\chi_p(B + B_{ww})}{\mu_0} \text{ (SI)} \quad (6.12)$$

Die paramagnetische Suszeptibilität folgt dem Curie Gesetz, Gleichung 6.10. Durch Einsetzen von 6.11 in 6.12 kann nun das Curie-Weiss-Gesetz abgeleitet werden

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_c} \quad (6.13)$$

Bei $T = C\lambda$ besitzt die Funktion eine Singularität, unterhalb derer es zu spontaner Magnetisierung kommen kann. Oberhalb dieser Temperatur wird ein paramagnetischer Verlauf wiedergegeben. In der Nähe der Curie-Temperatur kann das Curie-Weiss-Gesetz den Verlauf der Suszeptibilität nicht ausreichend beschreiben. Für Temperaturen $T \gg T_c$ wird die Curie-Temperatur T_c durch die sogenannte Weiss-Konstante Θ ersetzt, da die Extrapolation der Suszeptibilität zu niedrigen Temperaturen eine höhere Weiss-Konstante beschreibt als die Curie-Temperatur. In einem χ^{-1}/T Diagramm wird die x-Achse nun bei Θ geschnitten.

Um einen etwaigen konstanten diamagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität zu berücksichtigen, wie er in vielen Materialien auftritt, wird Gleichung 6.13, um einen konstanten Anteil χ_0 , der keine Temperaturabhängigkeit zeigt, erweitert:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 \quad (6.14)$$

Darüber hinaus kann das Verhalten durch den kombinierten Einfluss von interelektronischer Wechselwirkung, Spin-Bahn Kopplung, Ligandenfeld und kooperativen Effekten wesentlich komplizierter sein und mit diesen Erweiterungen des Curie-Weiss Gesetzes nicht beschrieben werden.

6.1.5 Ferromagnetismus

Ferromagnetismus wird vorwiegend in Festkörpern beobachtet, neben metallischen Elementen, metallorganischen, rein organischen Verbindungen, sowie ebenfalls bei kristallinen und amorphen Verbindungen der d- und f-Elemente. Zur Charakterisierung eines Ferromagnetikums dienen Curie-Temperatur

Tabelle 6.2.: Magnetische Kenngrößen einiger Ferromagneten.

Substanz	Struktur	T_c/K	Θ_p/K	$\mu_m^\infty \mu_B$
$\alpha - \text{Fe}$	bcc	1044	1100	2,216
$\beta - \text{Co}$	fcc	1388	1415	1,715
Ni	fcc	627,4	649	0,616
EuO	NaCl	69	74,2	6,94

T_c , unterhalb der es spontan zur Parallelstellung benachbarter magnetischer Dipole kommt. Die Weiss-Konstante Θ , die Permeabilitätszahl μ_r , die Sättigungsmagnetisierung μ_m^∞ und die Hystereseschleife im (B-H bzw. M-H-Diagramm). In Tabelle 6.2 sind einige typische Werte für ferromagnetische Kenngrößen aufgelistet.

Die Elemente mit den höchsten Curie-Temperaturen sind Fe, Co und Ni, deren Verhalten durch die Leitungselektronen im 3d-Band bestimmt wird. Eine Beschreibung erfolgt über das *Stoner-Wohlfarth*-Modell, bei dem die Elektronen mit gleichem Spin zusammengefasst werden und der relative Überschuss von einer Spinsorte ($n_\uparrow; n_\downarrow$) in einer Menge von Spins N durch den Parameter R ausgedrückt werden kann.

$$R = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{N} \quad (6.15)$$

Der Zusammenhang mit der Magnetisierung in einem Volumen V ist durch

$$M = \mu_B \frac{N}{V} R \quad (6.16)$$

gegeben. Durch die unterschiedlichen Energien der Zustände $E(k)$ entsteht eine Austauschspaltung die unabhängig von k ist.

$$\left. \begin{aligned} E_\uparrow(k) &= \tilde{E}(k) - IR/2 \\ E_\downarrow(k) &= \tilde{E}(k) + IR/2 \end{aligned} \right\} \text{ mit } \tilde{E}(k) = E(k) - I(n_\uparrow + n_\downarrow)/2N \quad (6.17)$$

I ist der Stoner-Parameter und beschreibt die Energieabsenkung durch die Korrelation der zusammengefassten Elektronen. Die Größe der Aufspaltung ist nur von der relativen Besetzung der Bänder, also R , abhängig. Da die Besetzungswahrscheinlichkeit durch die Fermi-Statistik gegeben ist, wird R durch folgenden Term beschrieben.

$$R = \frac{I}{N} \sum_k f_\uparrow(k) - f_\downarrow(k) \text{ mit } f_{\uparrow,\downarrow}(k) = \frac{1}{\exp \tilde{E}(k) \pm IR/2 - E_F/T + 1} \quad (6.18)$$

Ein magnetisches Moment ohne äußeres Feld existiert nur, wenn $R > 0$ ist. Dazu muss folgende Ungleichung erfüllt sein.

$$-1 - \frac{I}{N} \sum_k \frac{\partial f(k)}{\partial \tilde{E}(k)} > 0 \quad (6.19)$$

Für eine Temperatur von $T = 0$ ergibt sich für die Summe aller k Werte folgende Lösung bei

$$-1 - \frac{I}{N} \sum_k \frac{\partial f(k)}{\partial \tilde{E}(k)} = \frac{1}{2} \frac{V}{N} D(E_F) \quad (6.20)$$

Dabei wird lediglich über eine Sorte von Elektronenspins summiert, wodurch die Summe der halben Zustandsdichte für Elektronen am Fermi-Niveau, in Bezug auf die Zahl der Atome, entspricht. Die Bedingung für Ferromagnetismus ist also

$$I \frac{V}{2N} D(E_F) > 1 \quad (6.21)$$

das sogenannte Stoner-Kriterium.

Hystereseschleife eines Ferromagneten

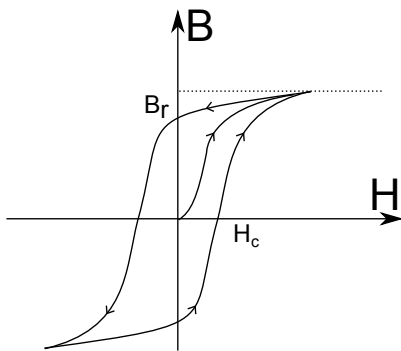


Abbildung 6.1.: Theoretische Hysteresekurve eines Ferromagneten

Ferromagnetika können neben den bisher beschriebenen Kenngrößen T_C , Θ_P und μ_m^∞ durch weitere Größen, wie Sättigungsmagnetisierung σ^s , Permeabilitätszahl μ_r und Induktionskurve $B(H)$ charakterisiert werden. Der Zusammenhang zwischen magnetischer Induktion B , Magnetfeldstärke H , Magnetisierung M und μ_r , ist bei isotropen Proben durch die Gleichung $B = \mu_0(H + M) = \mu_0\mu_r(H)H$ gegeben. In Abbildung 6.1 ist eine Hysteresekurve als B-H-Diagramm dargestellt. Ausgehend von dem unmagnetisierten Material mit $B = H = 0$ nähert sich B mit steigendem H , der sogenannten Neukurve folgend, asymptotisch dem Wert für die Maximalmagnetisierung $\mu_0 M_s$. Die beiden Äste der Sättigungshystereseschleife werden durchlaufen, wenn die Feldstärke in der Probe sich von einem zur Sättigung ausreichenden Wert über Null bis zur Sättigungsfeldstärke in entgegengesetzter Richtung ändert. Bei $H = 0$ hat die Induktion auf $B_r = \mu_0 M_r$, die Remanenz,

abgenommen. Die zum Ausgleich der Magnetisierung notwendige Induktionskoerzitivfeldstärke H_c wird in Gegenrichtung angelegt. Die Erklärung für das komplizierte Verhalten der Ferromagnetika liegt in der Wechselwirkung benachbarter atomarer Zentren und damit auch die mit ihnen verknüpften magnetischen Dipole, innerhalb von Bezirken.

Diese Weiss-Bezirke oder Domänen sind in einer leichten Richtung bis zur Sättigung magnetisiert. Unter einer leichten Richtung versteht man die von den magnetischen Dipolen spontan eingenommene Richtung. Sie wird bestimmt durch die Form-Anisotropie, Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeld-Effekt^[138].

6.1.6 Antiferromagnetismus

Antiferromagnetismus trifft man wesentlich häufiger als Ferromagnetismus an. Abbildung 6.2 zeigt die oft in einem kubischen- oder tetragonal-zentrierten Gitter gebundene Anordnung: Die Dipole aller Ionen an den Ecken (Untergitter A) stehen parallel zueinander und antiparallel zu den Dipolen der zentrierten Ionen (Untergitter B). Auf diesem Bild beruht die von Neel-vorgenommene Deutung der magnetischen Eigenschaften eines Antiferromagneten. Bei ausreichend tiefen Temperaturen unterhalb

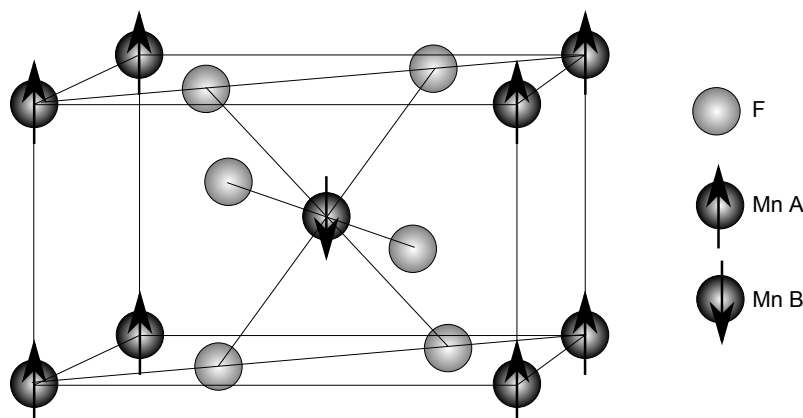


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung einer antiferromagnetischen Ordnung. Die Untergitter A und B richten ihre magnetischen Momente antiparallel zueinander aus, daher entsteht in der Summe keine ferromagnetische Ordnung

der Neel-Temperatur $T < T_N$ ist die Wechselwirkung der Untergitter zueinander die stärkste Kopplung und die Einzelbeiträge zur Magnetisierung kompensieren sich. Oberhalb dieser Temperatur bricht die Wechselwirkung und damit die Parallelstellung zusammen, wodurch der Verlauf einem Paramagneten

entspricht. Da das verbleibende Untergitter einen Beitrag zur Magnetisierung gibt, wird diese erhöht und es führt zu einer negativen Weiss-Konstante $\Theta < 0$.

6.1.7 Ferrimagnetismus

Ferrimagneten zeigen spontane Magnetisierung, Remanenz und andere Eigenschaften ähnlich eines Ferromagneten, aber das aus der Magnetisierung resultierende Sättigungsmoment korrespondiert nicht mit paralleler Ausrichtung aller Dipole. Außerdem erhält man normalerweise aus dem *Curie-Weiss*-Verlauf des paramagnetischen Bereichs negative Θ_p -Werte wie bei einem Antiferromagneten. Die Namensgebung erfolgte in Anlehnung an das magnetische Verhalten vieler Ferrite.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nahm *Neel*^[93] für den einfachsten Fall an, dass die magnetischen Zentren auf zwei Untergittern angeordnet sind, deren Magnetisierung zwar entgegengesetzt gerichtet sind, aber ein resultierendes Moment ergeben, da die Untergitter nicht äquivalent zueinander sind.

6.1.8 Temperaturabhängigkeit des kollektiven Magnetismus

Um eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Arten des kollektiven Magnetismus vorzunehmen ist es notwendig das temperaturabhängige Verhalten der Suszeptibilitäten dieser Substanzen zu untersuchen. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und insbesondere dem Verhalten am kritischen Temperaturpunkt T^* , können die Stoffe unterscheiden werden. Schematisch ist dieses Verhalten in Abbildung 6.3 gezeigt. Eine Analyse des Hochtemperaturbereichs mittels der *Curie-Weiss*-Formel aus Gleichung 6.13 und den daraus resultierenden Werte für die Weiss Konstante gibt Aufschluss über die Art der magnetischen Ordnung.

Weiss-Konst. Θ	Art des Magneten
> 0	Ferromagnet
$= 0$	Paramagnet
< 0	Antiferro-/Ferrimagnet

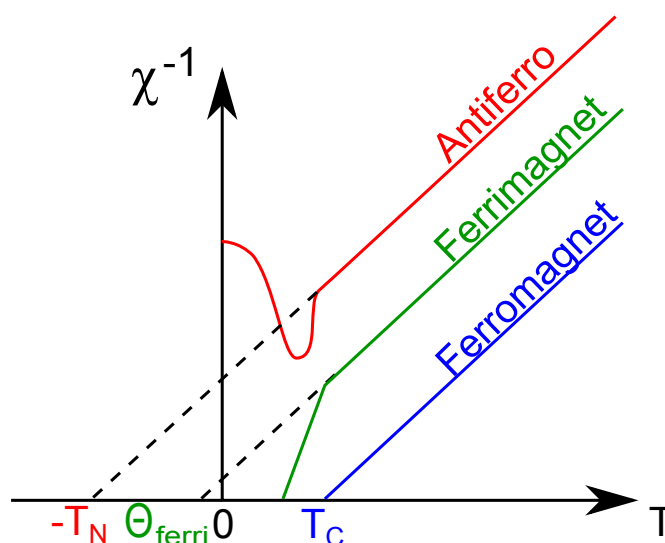


Abbildung 6.3.: Inverse Suszeptibilität für Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten

6.1.9 Paramagnetische Festkörper

Es werden Verbindungen betrachtet deren Atome ein magnetisches Moment tragen. Wenn kooperative Effekte zwischen den Zentren vernachlässigbar sind, zeigen die Verbindungen im allgemeinen bis zu sehr tiefen Temperaturen ein paramagnetisches Verhalten. Dabei zeigen sich Unterschiede zwischen gebundenen und freien Ionen, da die elektrostatische Wechselwirkung der Liganden mit den Valenzelektronen (Liganden oder Kristallfeldeffekt) die magnetischen Momente beeinflusst. Neben diesem Effekt wird der Magnetismus maßgeblich durch zwei weitere Effekte definiert: Die Elektron-Elektron Wechselwirkung und die Spin-Bahn Kopplung, gemessen an der Energie Aufspaltung der Valenzelektronenzustände. Dabei spielt der Ligandenfeldeffekt bei Lanthanoiden, bedingt durch die tief sitzenden, abgeschlossenen 4f Schalen, eine eher untergeordnete Rolle, wohingegen bei 3d-Ionen dieser Effekt um mehrere Größenordnungen stärkeren Einfluss ausüben kann und deutlich über der Spin-Bahn Kopplung liegt.

6.1.10 Verbindungen der 3d-Elemente

In Tabelle 6.3 wird eine Auswahl an 3d-Elementen gezeigt, dabei wird das Termsymbol des Grundzustands sowie die für eine Reihe bestimmter Verbindungen aus der Suszeptibilität bestimmte Magnetonezahl N , die sich aus Gleichung 6.10 ableiten lassen gezeigt.

$$N = \left(\frac{3k_B T \chi_{mol}}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{797.7}{m^3 K mol^{-1}} (T \chi_{mol})^{\frac{1}{2}} \quad (6.22)$$

Dabei ist N ein temperaturunabhängiger Wert, sofern die Gültigkeit des Curie-Gesetzes nicht beeinträchtigt ist und entspricht somit der Magnetonezahl des magnetischen Momentes μ . Im Falle der 3d-Systeme kann wegen des starken Ligandenfeld-Einflusses nicht davon ausgegangen werden, dass sich das magnetische Verhalten ihrer Verbindungen grundsätzlich an das der freien Ionen anlehnt. Hinsichtlich der relativen Stärke von interelektronischer H_{ee} Wechselwirkung und Ligandenfeld H_{LF} unterscheidet man drei Fälle:

1. Schwaches Ligandenfeld: $H_{ee} > H_{LF}$
Hierbei werden die Energieunterschiede der Russel-Saunders-Kopplung nicht stark durch die Ligandenfeldaufspaltungen modifiziert. Die Multiplizität $2S + 1$ ist dieselbe wie bei einem freien Ion. (High Spin)
2. Starkes Ligandenfeld: $H_{ee} < H_{LF}$ Hier übertrifft der Ligandenfeldeffekt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Als Folge kann es zur Verringerung der Spinmultiplizität gegenüber dem freien Ion kommen. (Low-Spin)
3. intermediäres Ligandenfeld $H_{ee} \approx H_{LF}$

Tabelle 6.3.: Freie Ionen mit 3d Konfiguration: Termsymbol (Grundzustand) und N^{exp} , entnommen aus [75]

Ion	$3d^N$	$2S+1 L_J$	S	N^{exp}
Fe^{3+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5/2	5,70-6,00
Fe^{2+}	$3d^6$	5D_4	2	5,10-5,70
Co^{3+}	$3d^6$	5D_4	2	5,30
Co^{2+}	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	3/2	4,30-5,20
Ni^{2+}	$3d^8$	3F_4	1	2,80 - 3,50

In Tabelle 6.3 sind experimentelle Daten zusammen mit Termsymbol, Gesamtspinquantenzahl S und Magnetonenzahl angegeben. Die aufgeführten Systeme zeigen dieselbe Spinmultiplizität wie die freien Ionen. Hier führt die Störung durch die Umgebung zu Zuständen deren Bahnmomentbeiträge ja nach Stärke und Symmetrie des Ligandenfeldes teilweise oder ganz ausgelöscht sind, allerdings noch nicht zur Verringerung der Multiplizität führen. Für die Konfigurationen $3d^1$ bis $3d^5$ wird annähernd reiner Spinmagnetismus mit $\mu^2 = g^2 S(S+1) \mu_B^2$ und $g \approx 2$ beobachtet. Bei Zentralionen mit einer Konfiguration von $3d^6$ oder höher ist N gegenüber dem Spinmagnetismus erhöht, was mit der zunehmenden Spin-Bahn-Wechselwirkung zu erklären ist. In Tabelle 6.4 sind 3d-Systeme aufgelistet die infolge des sehr großen Ligandenfeldes das Russel-Saunders Schema zusammenbrechen lassen. Der Einfluss dominiert so stark, dass die erste *Hundsche* Regel nicht mehr erfüllt ist und es kommt zu Spinpaarung ($3d^N$ -Low-Spin-Konfiguration).

Tabelle 6.4.: Ionen mit 3d-Low-Spin-Konfiguration: Termsymbol (Grundzustand), Zahl der ungepaarten Elektronen N' , Spin S , Magnetonenzahl $N = 2(S(S+1))^{1/2}$ und experimentelle Magnetonenzahlen N^{exp} , entnommen aus [75]

Ion	$3d^N$	N'	S	$2(S(S+1))^{1/2}$	N^{exp}
Fe^{3+}	$3d^5$	1	$\frac{1}{2}$	1,73	2,0-2,5
Fe^{2+}	$3d^6$	0	0	0	0
Co^{3+}	$3d^6$	0	0	0	0
Co^{2+}	$3d^7$	1	$\frac{1}{2}$	1,73	1,8
Ni^{2+}	$3d^8$	0	0	0	0

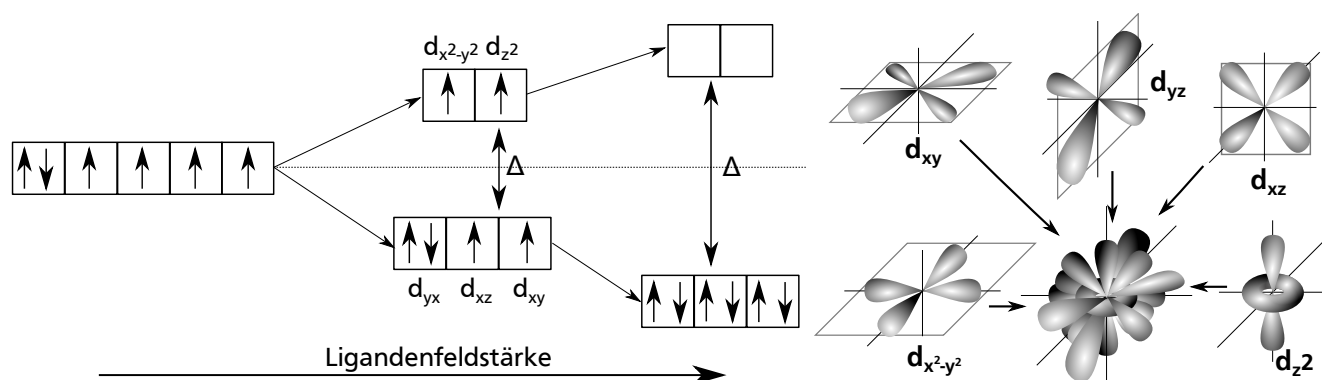


Abbildung 6.4.: Einelektronenschema des high- und low-Spin-states. Die x-Achse beschreibt die Stärke und die y-Achse die zugehörige Energieaufspaltung des Ligandenfeldes. Links: Elektronenzustand des freien Ions. Mitte: Aufgrund der energetisch günstigeren Spinkonfiguration wird der high-spin-state eingenommen. Rechts: Die Ligandenfeldaufspaltung Δ ist so groß, dass die low-spin Konfiguration energetisch bevorzugt wird.

Zur Veranschaulichung des Übergangs von der High-Spin zur Low-Spin-Konfiguration betrachten wir ein $3d^6$ -System in oktaedrischer Umgebung. In Abbildung 6.4 sind unter weitgehender Vernachlässigung der interelektronischen Wechselwirkung die beiden möglichen Konfigurationen mit Verteilung der Elektronen auf die drei tiefliegenden t_{2g} -Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} und die beiden höherliegenden Orbitale $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} in einem sogenannten Einelektronenschema dargestellt. Stark vereinfacht betrachtet man die Aufspaltung eines d^1 -Systems durch das Ligandenfeld und verteilt - unter Beachtung des Pauli-Prinzips und der 1. *Hundschen* Regel - die Elektronen auf die Einelektronenzustände. Zur Low-Spin-Anordnung t_{2g}^6 kommt es, wenn die Oktaederfeldaufspaltung Δ die zur Spinpaarung erforderliche Energie übersteigt.

Die elektronische Konfiguration eines Ferrocens setzt sich aus zwei Cyclopentadienylringen und dem gebundenen Eisenatom zusammen. Im Folgenden werden die Konfigurationen der Cp-Ringe betrachtet und im Anschluss die Elektronen des Eisen.

Die zwei Kohlenstofffünfringe des Ferrocens können in zwei Konfigurationen vorliegen, eine symmetrische, bei der die Ringe symmetrisch zueinander liegen und eine verdrehte, bei der die Kohlenstoffringe gegeneinander gedreht sind, wie von Appel *et al.* untersucht wurde^[9]. In dieser Arbeit soll lediglich die Raumtemperaturkonfiguration der symmetrischen Ausrichtung untersucht werden, wobei jedoch die Unterschiede der beiden Konfiguration bezüglich der elektronischen Zustände gering sind.

Ein gebundener Kohlenstoffring $C_5H_5^-$ besitzt drei Elektronenpaare die im π -Orbital des Fünfrings delokalisiert sind. Die fünf 3p-Orbitale, senkrecht zum Ring, erzeugen 5 verschiedene Molekülorbitale, die sich je nach Kombination auf unterschiedlichen Energien befinden, wie Abbildung 6.5 zeigt.

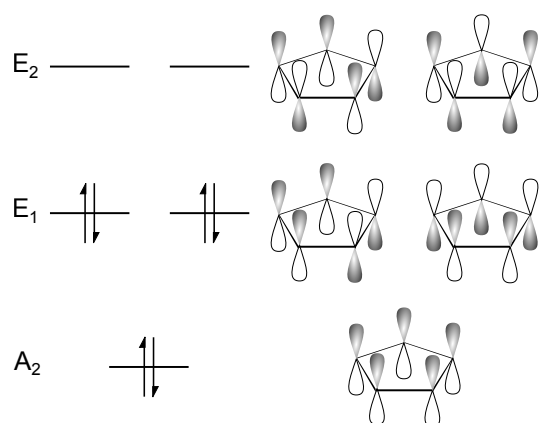


Abbildung 6.5.: Links oben: Termschema eines Kohlenstofffünfrings. Links sind die im Grundzustand besetzten Energieniveaus angezeigt und rechts die zugehörigen, Orbitalanordnungen des jeweiligen Zustands.

Der energetisch niedrigste Zustand ist der bindende Zustand A_2 , in dem alle Orbitale parallel nach oben ausgerichtet sind. Richten sich zwei benachbarte Orbitale gleich aus, so entsteht ein schwach gebundener Zustand, E_1 , das nächsthöhere Energieniveau ist der antibindende Zustand E_2 , bei dem die Orbitale abwechselnd ausgerichtet sind.

Für die zwei Kohlenstoffringe des Ferrocens kombinieren sich die Energieniveaus der einzelnen Ringe zu einem gemeinsamen Energieschema.

Hierbei werden zwei Energieniveaus dahingehend betrachtet, ob die Ausrichtung der Orbitale des oberen Rings spiegelsymmetrisch zu der des unteren ist. Im Falle der energetisch niedrigsten A_1 Zustände richten sich die Orbitale im geraden Zustand, A_{1g} zueinander aus, während sie im ungeraden Zustand, A_{2u} gleich ausgerichtet sind. Schematisch sind diese Zustände in Abbildung 6.6 gezeigt.

Die Hauptwechselwirkung der Orbitale, die eine Komplexbindung erzeugen, treten zwischen den d-Orbitalen des Ei-

sens und den π Orbitalen der Kohlenstoffliganden auf. Dabei werden zwei Elektronen des Eisens an die Kohlenstoffringe abgegeben, wodurch das Eisen in einem Fe^{2+} vorliegt.

Durch die Verbindung zweier Kohlenstoffringe über ein Eisenzentrum wird das Termschema um die Zustände des Eisens erweitert. Die d-Orbitale des Eisens sind in Abbildung 6.6 (rechts) dargestellt. Das e_{1g} Orbital entsteht durch die Kombination des e_{1g} Orbital des Liganden mit dem $3d_{xz}$ bzw. $3d_{yz}$ Orbital des Eisen. Diese symmetrische Kombination der zwei Kohlenstoffringe hat als einzige einen Überlapp mit den 3d Zuständen des Eisenkomplexes und kann als Elektronenspender fungieren, gleichzeitig ist diese Bindung der Hauptfaktor für die Stabilität der Komplexbindung.

Die entscheidenden Energieniveaus bei Metallocenen, besitzen eine 2-1-2 Geometrie^[12,118,122]. Schematisch ist die Elektronenkonfiguration in Abbildung 6.6 (rechts) gezeigt. Durch Reaktion mit einem Oxidationsmittel wird ein Elektron aus der Konfiguration entfernt und es entsteht ein Zustand, bei dem das e_{2g}^* Niveau einfach besetzt ist. Dadurch bleibt das System, aufgrund des schwachen Ligandenfeldes, im energetisch günstigeren high-spin state und das ungepaarte Elektron erzeugt ein magnetisches Moment.

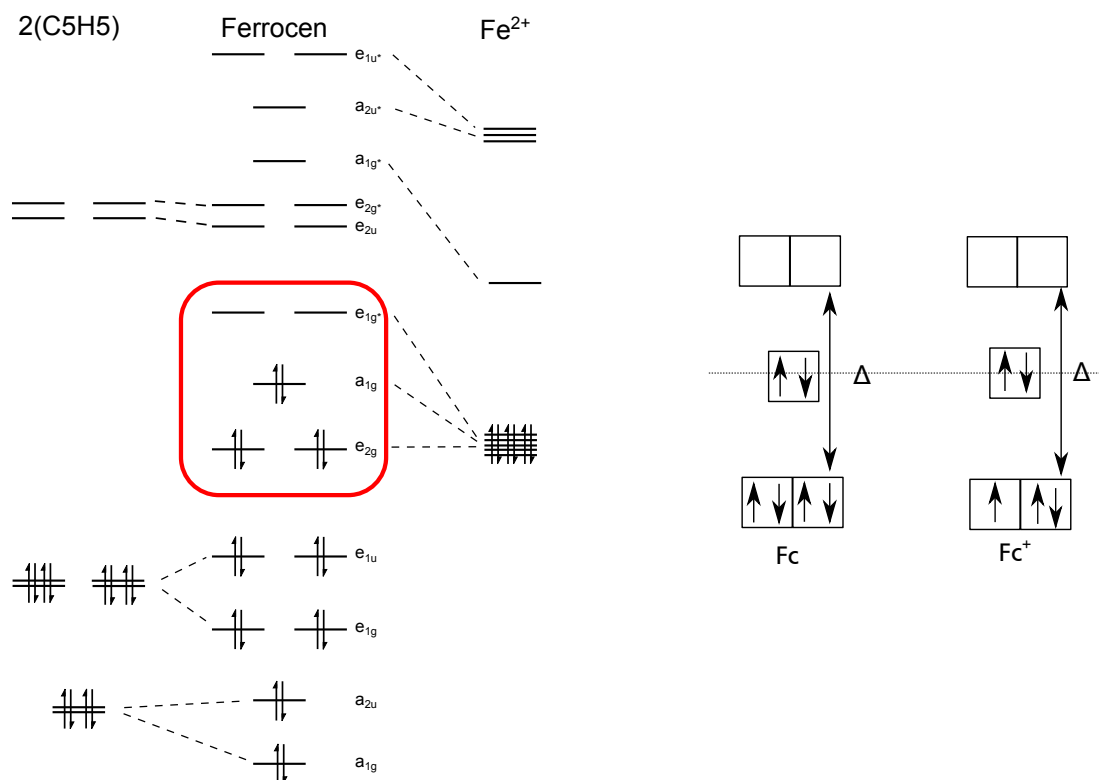


Abbildung 6.6.: Links: Termschema eines Ferrocenmoleküls im Grundzustand, links sind die Energieniveaus der zwei Cyclopentadienylringe gezeigt, während rechts die Energieniveaus eines Eisenmoleküls abgebildet sind. Das mittlere Termschema beschreibt die Niveaus eines Ferrocenmoleküls und die jeweilige Besetzung. Die Linien beschreiben den jeweiligen Beitrag zum Niveau des jeweiligen Moleküls.
Rechts: Einelektronenschema des high- und low-Spin-states von Ferrocen (siehe rote Markierung). Elektronenkonfiguration des unoxidierten Ferrocens (Fc links) und oxidierten Ferrocens (Fc⁺ rechts)

6.2 Magnetismus in dünnen Schichten und an Grenzflächen

Die bisherigen Betrachtungen sind für unendlich ausgedehnte Strukturen definiert. Jedoch kann durch ein abruptes Ende des Gitters verschiedene Effekte, wie zum Beispiel lokalisierte Elektronen, magnetische Veränderungen, magnetische Anisotropie und komplexe magnetische Ordnung auftreten. Die theoretische Berechnung der elektronischen und magnetischen Struktur wird durch die Dichtefunktionaltheorie des lokalen Spins gegeben, welche mit großem Erfolg speziell bei niederdimensionalen Systemen angewendet wird^[56] und für ultradünne Schichten, von wenigen Monolagen, von 3d-Übergangsmetallen auf einem inerten Substrat eine starke Anreicherung des magnetischen Momentes voraussagt^[23].

6.2.1 Das magnetische Moment auf metallischen Oberflächen

Veränderungen in der Symmetrie und Koordinationszahl führen zu einer Annäherung des d-Bandes und dadurch zu lokalisierten Elektronenzuständen oder Oberflächenresonanz an einer metallischen Oberfläche. Besitzt ein Atom in seiner direkten Umgebung nur wenige Nachbarn und daher schwächere interatomare Verbindungen, so kann dadurch die Magnetisierung begünstigt werden^[23,46,56]. Als Beispiel für die Verstärkung der Magnetisierung an der Oberflächen sind in Tabelle 6.5 die Berechnungen einiger ausgewählter Übergangsmetalle gezeigt, dabei werden sowohl die magnetischen Momente an der Oberfläche als auch im bulk verglichen. Alle berechneten Magnetonzahlen sind an der Oberfläche größer als im bulk. Eisen besitzt gegenüber der molekularen Umgebung das größte Moment. Cobalt zeigt die geringste relative Änderung aufgrund der geänderten Oberfläche. Nickel zeigt trotz seines geringen magnetischen Momentes eine ähnlich große relative Änderung wie Eisen. Wird die Dimensionalität die-

Tabelle 6.5.: Magnetonenzahl an der Oberfläche und im bulk mit der zugehörigen Verstärkung (in %) an der Oberfläche. Entnommen aus^[41].

System	Oberfläche	bulk	Steigerung in %
bcc Fe(001) ^[102]	2,96	2,27	30
bcc Fe(110) ^[39]	2,65	2,22	19
bcc Fe(111) ^[38]	2,70	2,30	17
fcc Fe(001) ^[43]	2,85	1,99	43
bcc Co(100) ^[71]	1,95	1,76	11
fcc Co(100) ^[72]	1,86	1,65	13
fcc Ni(100) ^[40]	0,68	0,56	23
fcc Ni(111) ^[44]	0,63	0,58	9
bcc Cr(001) ^[42]	2,49	0,59	322

ser Betrachtung vom bulk, zur Oberfläche, zur linearen Kette und zum einzelnen Atom reduziert, so steigt das magnetische Moment weiter an, wie die erhaltenen Werte für Eisen zeigen: $N = 2,3; 2,9; 3,3$ und $4,0 \mu_B$, und erreicht die Werte für das reine bulk Eisen.

6.2.2 2D Magnetismus in ultradünnen Filmen

Das ideale Modellsystem eines 2D Magnetismus ist ein frei stehender Monolayer, dessen magnetische Eigenschaften wesentlich stärker sind als die der Oberfläche bzw. des bulks, da die räumliche Koordination weiter reduziert wird. Durch das notwendige Substrat kann das magnetische Moment erhöht werden, da sich Grenzeffekte zwischen Monolage und Substrat verstärkend auswirken können, sofern es sich um Übergangsmetalle handelt, die abgesehen von Palladium, die ferromagnetische zu einer antiferromagnetischen Magnetisierung anordnen. Für detaillierte Informationen sei an dieser Stelle auf *Li et al.*^[73] verwiesen.

6.2.3 Magnetische Anisotropie

Durch die verringerte Symmetrie der Nachbarn in direkter Umgebung des magnetischen Zentrums, kann es zu einer Vorzugsausrichtung des magnetischen Moments kommen und dadurch zu einer magnetokristallinen Oberflächenanisotropie^[94,95]. Die Größenordnung dieser Ausrichtung kann das magnetische Moment des dünnen Films übertreffen und so eine Spontanmagnetisierung entlang der Oberfläche erzeugen. Für ein vollständiges Verständnis dieser Anisotropie ist es notwendig die Oberflächenstruktur und die elektronischen Zustände genau zu kennen, beispielsweise Rauigkeiten, atomare Grenzen und Inselbildung. Der größte Einfluss geht jedoch von Veränderungen in der elektronischen Struktur aus, da hierdurch die Wechselwirkung der dünnen Filme mit dem Substrat gestört wird.

6.3 Magnetische Polymere

Unter magnetischen Polymeren versteht man im weitesten Sinne alle Polymere, die ein positives magnetisches Moment tragen (paramagnetische, ferromagnetische oder ferrimagnetische). Bisher wurden die magnetischen Eigenschaften aus anorganischen Komponenten abgeleitet, beispielsweise Eisen. In den letzten dreißig Jahren wurden intensive Forschungen an rein organischen Molekülen und metallionisch/organische Liganden Koordinationskomplexen durchgeführt. Die so entstandenen magnetischen Polymere können in drei Kategorien unterteilt werden.

1. Rein organische magnetische polyradikale Moleküle

2. Metall-ionen/Liganden Polymere

3. Polymere Kompositmaterialien die metal-oxid basierte ferromagnetische Partikel eingebunden haben

Miller und Epstein *et al.* zeigten, dass organometallische Feststoffe, die aus einer linearen Kette von alternierenden Monomeren aus Manganporphyrin und Tetracyanoethylene (TCNE) ein ferrimagnetisches Verhalten zeigen^[22,59,84,85]. Ein Vanadium-TCNE Komplex war selbst bei Raumtemperatur ferromagnetisch^[77,83,86]. Diese magnetischen Materialien werden weniger als Polymere sondern als kristalline Festkörper bezeichnet, da die Ursache des magnetischen Momentes die ungepaarten d-Elektronen des Metallions sind. Die erste erfolgreiche Herstellung eines ferromagnetischen rein-organischen Polymers wurde von Ovchinnikov *et al.* mit Polyacetylderivat erfolgreich durchgeführt^[64]. In den letzten 20 Jahren hat sich gezeigt, dass die Spin Multiziplität stark von der Position der Radikale abhängt und dadurch die Stabilität des High-Spin-State ($S \geq 2/2$) maßgeblich beeinflusst. Zur Optimierung des Spin-states werden zwei unterschiedliche Herangehensweisen betrachtet:

- π -Konjugierte Polymere beinhalten angehängte radikale Gruppen
- Cross-conjugated Polymere mit integrierten Radikalen.

Eine entscheidende Rolle für den Spin-State eines Polymers spielen die π -Elektronen. Dabei ist ein nicht-Kekule Molekül notwendig. Unter nicht-kekule Polymeren versteht man eine organische Verbindung, die eine oder mehrere Kohlenwasserstoffverbindungen enthält, denen eine π -Bindung fehlt. Dabei ist zu beachten, dass zwei ungepaarte Elektronen so angeordnet sein müssen, dass sie zusammen keine vollständig Schale erzeugen können und dadurch eine Kekule-Struktur erzeugen.

Eine weitere Notwendigkeit für einen High-Spin state ist ein effektiver Überlapp der einfach besetzten Molekülorbitale (SOMO) der ungepaarten Elektronen^[17]. Ist kein Überlapp vorhanden, die Elektronen sind disjunkt, so ist die Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen sehr gering ($S=1/2$). Besteht jedoch ein konjunkter Überlapp der Elektronen so kann der Tripletgrundzustand bevorzugt werden und führt zu einem Spin von $S=2/2$.

Durch eine Veränderung des Radikalen kann nun der Spin weiter erhöht werden, dieses führt jedoch in fast allen Fällen zu einer chemischen Destabilisierung des Moleküls.

Ein Vertreter der cross-conjugated Moleküle ist m-Phenylene. Dieses zweifach radikalisierte Polymer besitzt einen Überlapp an π -Elektronen. Das erweiterte m-Phenylene verbindet linear Radikale und erzeugt so eine π -Konjugation zwischen benachbarten Monomeren, die sogenannte cross-conjugation. Rajca *et al.* haben ein sternförmiges Polymer erzeugt und einen Spin-state von $S = 4/2$ bzw. $10/2$ messen können. Das m-Phenylene fungiert hierbei als starker Vermittler der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen. Dieses Prinzip kann durch komplexere Strukturen erweitert werden. Der höchste gemessene Spin-state wurde an einem Netzwerk aus zyklischen m-Phenylene Radikalen mit $S \sim 5000$ gemessen^[109–112]. Das in dieser Arbeit verwendete Poly(Vinylferrocen) ist hierbei in die Gruppe der Metallionen/Liganden Polymere einzuordnen, da der Ferrocenkomplex ein Eisenmolekül innerhalb eines Liganden, des Ferrocens, darstellt.

6.4 Messung von Magnetisierung und Suszeptibilität

Experimentell kann die magnetische Suszeptibilität über eine Faraday Magnetwaage ermittelt werden. Dabei wird eine Probe in ein Gradientenmagnetfeld gebracht und die Laständerung an der Waage beobachtet. Ein diamagnetisches Material wird versuchen dem Magnetfeld zu entkommen, wohingegen ein paramagnetisches Material in das Feld hineingezogen wird. Diese Kraft wird mittels einer Feinwaage ermittelt.

Für eine quantitative Analyse ist die Verwendung einer supraleitenden Spule notwendig. Diese Methode heißt **Superconducting Quantum Interference Device**, kurz **SQUID**. Dabei wird als Antwort auf einen magnetischen Fluss eine periodische Spannungsänderung erzeugt. Die Funktionsweise beruht auf der Flussquantisierung in Supraleitern und dem Josephson-Effekt. Die Periode der Spannungsänderung entspricht dabei der Änderung des Magnetfeldes um eine Vielzahl des Flussquants $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$ und kann auf das Magnetfeld der Probe zurückgeführt werden. Die genaue Funktionsweise wird im nächsten Kapitel erläutert werden.

6.5 SQUID- Super Quantum Interference Device

Das SQUID-Magnetometer (Super Quantum Interference Device) ist das empfindlichste Instrument zur Bestimmung von magnetischen Flussdichten. Es ist in der Lage magnetische Flussdichten bis 10^{-18} T zu messen, was deutlich unterhalb der magnetischen Flussdichte des Erdmagnetfeldes ($45 \cdot 10^{-6} \text{ T}$) und der magnetischen Flussdichte des menschlichen Herzstrom ($1 \cdot 10^{-8} \text{ T}$) liegt. Dabei kann ein externes Magnetfeld von 6 Tesla bei einer gleichzeitigen Temperaturvariation von 5 K - 400 K eingestellt werden. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 6.7 gezeigt, dabei wird eine magnetisierte Probe schrittweise durch eine supraleitende Spule innerhalb eines homogenen Magnetfeldes geführt, üblicherweise in 32 oder 64 Schritten. Bei der gezeigten Anordnung misst man die Änderung des Flusses und nicht den Fluss selbst. Eine zweite, mit der Messspule in Reihe geschaltete supraleitende Spule (Koppelspule) befindet sich in der Nähe des SQUID Sensors. Der in der Messspule induzierte Strom wird über eine zweite Spule induktiv an den SQUID-Sensor gekoppelt (Flusstransformator). In diesem SQUID-Ring entsteht ein periodisch schwankender Abschirmstrom, der über einen eingekoppelten Schwingkreis als Spannung abgegriffen werden kann.

Das Kernelement eines SQUID-Sensors sind zwei Josephson-Kontakte, eine dünne nicht-supraleitende Schicht, die zwischen zwei leitenden Halbkreisen angebracht sind. Da das gesamte System in flüssigem Helium gelagert wird, sind die Halbkreise supraleitend, wodurch kein Strom zwischen den beiden Halbkreisen fließt. Wird nun eine Spannung U an die Halbkreise angelegt, so fließt, aufgrund der Supraleitung, ein Suprastrom aus Cooperpaaren, die durch diese Barriere tunneln können und sich somit nach der BCS-Theorie durch eine gemeinsame Wellenfunktion für beide Halbleiter beschreiben lassen. Passiert nun ein magnetisches Flussquant die Ringspule, so entsteht eine Störung, die einen Strom induziert. Der dadurch erzeugte Strom durch einen Josephson-Kontakt I_J wird durch eine Phasendifferenz der Wellenfunktion $\Delta\phi$ und dem kritischen Strom I_c beschrieben, der aufgrund der Quantisierung des Flussquants, proportional zu der Anzahl der erzeugenden Flussquanten ist.

$$I_J = I_c \sin(\Delta\phi) \quad (6.23)$$

Die zeitliche Änderung der Phasendifferenz hängt von der angelegten Spannung ab.

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} U \text{ mit dem magnetischen Flussquant } \Phi_0 = \frac{\hbar}{2e} \quad (6.24)$$

Die Änderung der Phasendifferenz bewirkt einen zeitlich wechselnder Suprastrom, der mit einer Frequenz von $f_J = \frac{2eU}{h}$ fluktuiert. Für den Ring des SQUID-Sensors gilt nun für den Gesamtstrom

$I_{ges} = I_a + I_b$, wobei I_a und I_b die Ströme durch die Halbkreise des Rings sind. Dadurch ergibt sich für den Ringstrom

$$I_{ges} = I_0 \sin \phi_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar} = I_0 \sin \phi_0 \cos \frac{\phi \pi}{\phi_0} \quad (6.25)$$

Liegt nun ein Magnetfeld im Inneren der Ringspule an, so entsteht ein Kreisstrom I_s , der dem supra-leitenden Strom entgegensteht. Übersteigt der Stromfluss I_a bzw. I_b den kritischen Strom I_c , entsteht eine Spannung zwischen den Kontakten. Wird das externe Feld nun weiter erhöht, bis ein Wert von $\frac{\phi_0}{2}$ überschritten wurde, so steigt der Fluss um ϕ_0 , da dieser Zustand bevorzugt wird. Dadurch wechselt der Kreisstrom nun seine Richtung. Diese Umkehrung wird bei jeder Erhöhung um $\frac{\phi_0}{2}$ wiederholt. Diese Änderungen können detektiert und auf die Stärke des, an den Ring angelegten Magnetfeldes, zurückgeführt werden. Bewegt sich nun eine Probe durch das Probensystem entsteht für jeden Punkte ein Spannungssignal, das zu der gezeigten Kurve führt.

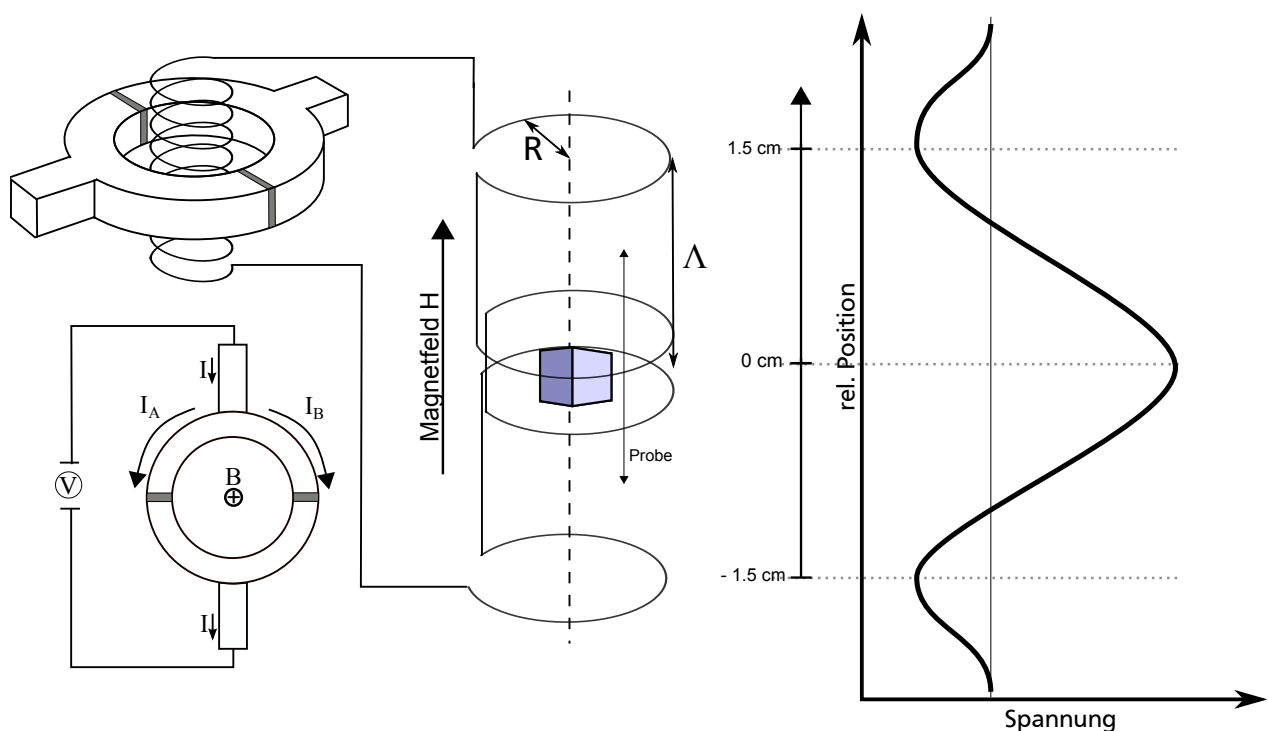


Abbildung 6.7.: Skizze eines SQUID-Magnetometers. In der Mitte ist die Messspule zu sehen, in der die Probe (Box) durch die zwei Primärspulen bewegt wird. Im Abstand Λ befinden sich zwei gegenläufige Spulen, die etwaige Störfelder ausgleichen. Alle Spulen haben den Radius R und sind in Reihe geschaltet. Die induzierte Spannung ist recht dargestellt. Links ist der Josephson Ring dargestellt mit einer Skizze in Draufsicht zur Veranschaulichung der resultierenden Ströme und Spannungen.

Probenhalter in der SQUID-Magnetometrie

An den Probenhalter eines Magnetometers sind besondere Anforderungen gestellt, da das verwendete Material keine Störung in der Induktionsspule verursachen darf und zeitgleich für einen festen und stabilen Halt der Probe sorgen muss. Um eine Störung weitgehend auszuschließen wird ein homogenes Material verwendet in dem die Probe mit Hilfe einer Kapsel positioniert wird. Dabei handelt es sich um einen Polymerhohlzylinder dessen diamagnetisches Moment, aufgrund

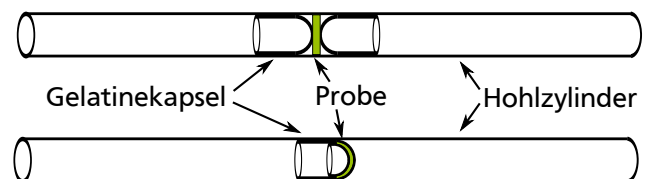


Abbildung 6.8.: Skizze eines Pulverprobenhalters (unten) und eines Feststoffprobenhalters (oben) des SQUID Magnetometers

der homogenen Verteilung innerhalb der gesamten Messspule jedoch nahezu aufgehoben ist. Zur stabilen Fixierung der Probe wird der Deckel einer Gelatinekapsel mit etwas Probensubstanz befüllt und durch den invers eingesetzten Gelatinekörper zu einer dünnen Schicht komprimiert und fixiert. Diese Probenkapsel kann nun durch kleine Einschnitte am Zylinder mittig positioniert werden. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Unten ist der Probenhalter für Pulverproben und oben die Methode für Siliziumwafer zu sehen. Weitere alternative Probenhalter bestehen beispielsweise aus Glasfasern die am Ende zu einem Bündel von 6 Stück verklebt werden und die Probe so fixiert wird. Der magnetische Blindwert des Probenhalters hängt von der gleichbleibenden Materialeigenschaft über alle Temperaturen, für alle Probensysteme und der Kraftflussdichte \vec{B} des Magnetfeldes ab und kann einfach subtrahiert werden.

6.6 Datenanalyse

Die Analyse der Magnetisierung kann auf zwei verschiedenen Weisen durchgeführt werden, die hier kurz vorgestellt werden. Die Vor- und Nachteile der automatischen Analyse mittels kommerzieller Software und die Behandlung der Rohdaten werden in Tabelle 6.6 gegeben. Im den folgenden Abschnitten werden die aufgelisteten Fakten erläutert und vertieft.

Tabelle 6.6.: Übersicht der Vor- und Nachteile der Analysemethoden

Kommerzielle Software	<ul style="list-style-type: none"> + automatisch + Korrekturfaktoren werden berücksichtigt + thermische Dehnung des Probenstabs + schnell - scheitert bei kleinen Signalen - eine magnetische Schicht kann nur betrachtet werden
Rohdaten Analyse	<ul style="list-style-type: none"> - aufwendig - langsam + Kontrolle der Korrekturfaktoren + mehrere magnetische Zentren können analysiert werden

6.6.1 Kommerzielle Analyse Software

Die von Quantum Design bereitgestellte Messsoftware *MPMS VU* führt im Rahmen der Messung eine automatische Analyse durch und gibt das magnetische Moment aus, das aus den gegebenen Korrekturfaktoren ermittelt wurde. Dazu wird die positionsabhängige Spannungskurve mittels iterativem Regressionsalgorithmus gefittet und die Ergebnisse protokolliert. Dabei wird die, durch eine Justageprozedur, ermittelte Position der Probe mit sinkender Temperatur anhand eines bekannten thermischen Elongationsfaktors verschoben und die Daten der Kurve werden angepasst. Weiterhin werden ein konstanter Offset und eine lineare Steigung aus dem Signal extrahiert, deren Herkunft auf äußere Einflüsse zurückzuführen ist. Schematisch ist der Einfluss der Korrekturparameter in Abbildung 6.9 gezeigt. Die so erhaltene Amplitude beschreibt das Signal bei einer Temperatur. Die Grenzen dieser Methode liegen bei sehr kleinen Signalen, da es durch diamagnetische Einflüsse (Probenhalter) zu einer Überlagerung der paramagnetischen Anteile (Probe) kommen kann und somit zu Abweichungen von der idealen Kurvenform wie sie in Abbildung 6.7 gezeigt ist. Sollte der Regressionsalgorithmus zu keinem erfolgreichen Ergebnis konvergieren so werden die Startparameter der Funktion neu bestimmt und die neu ermittelten Werte beschreiben ausschließlich das stärkste Signal der Messkurve, wodurch bei Temperaturen über $T > 100 \text{ K}$ der diamagnetische Anteil der Messkurve bevorzugt wird.

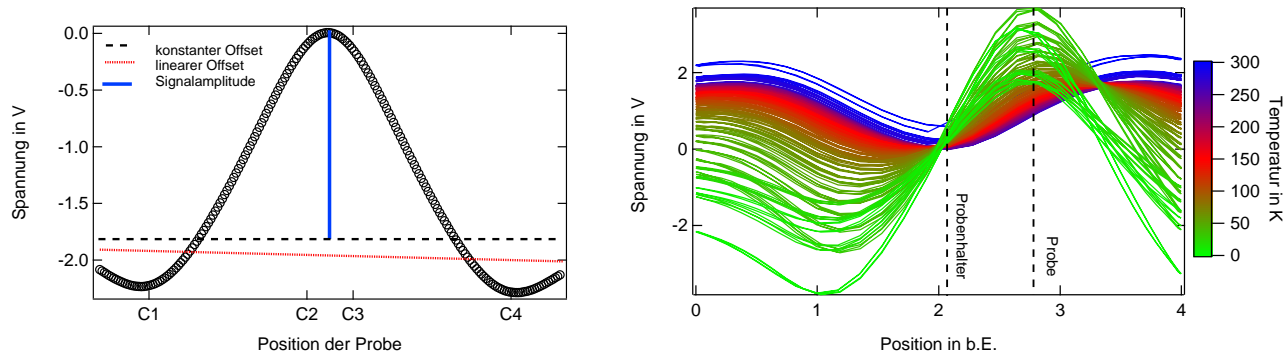
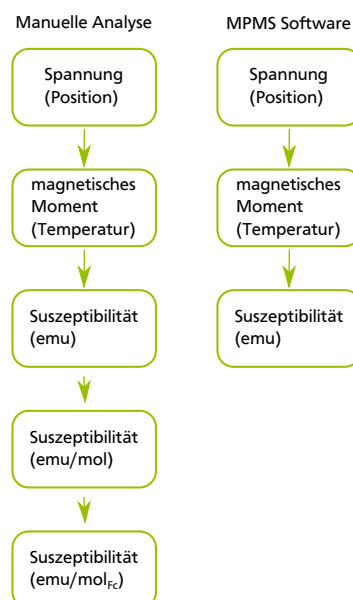


Abbildung 6.9.: Links: Darstellung des Spannungsverlaufs einer SQUID-Messkurve in Abhängigkeit von der relativen Position der Probe zur Messspule. Rechts: Beispielhaftes Spannungssignal einer Probe. Die Markierungen bezeichnen die Position des Probenhalters bei $T=300\text{ K}$ und der Probe bei tiefen Temperaturen von $T=5\text{ K}$.

6.6.2 Grundlagen der Analyse

Um die im vorherigen Kapitel beschriebenen Grenzen der MPMS VU Software zu erweitern ist es unumgänglich die automatischen Regressions- und Analysealgorithmen durch eine manuelle Analyse in *Igor Pro* zu ersetzen und die Regressionsparameter mit empirischen Grenzen zu versehen. Dazu wird der Analyseprozess der kommerziellen Software^[107] in einzelne Schritte unterteilt. Die einzelnen Schritte werden nun reproduziert bzw. erweitert um die originale Funktionalität der Software zu erhalten. Die Umwandlung der Spannung in ein magnetisches Moment steht dabei an erster Stelle. Im Anschluss wird das erhaltene magnetische Moment in eine allgemeine Suszeptibilität der Probe umgewandelt. Weitere Umrechnungen dienen lediglich zur vereinfachten Betrachtung der Proben und sind nicht in der MPMS VU Software enthalten. Schematisch ist dieser Ablauf in Abbildung 6.10 gezeigt. Detailliert werden die Schritte im folgenden Kapitel 6.6.3 beschrieben.



6.6.3 Details über Behandlung von Rohdaten

Die MPMS VU Software speichert die gemessenen Signale in ASCII Format, wobei die ermittelten magnetischen Momente und die Rohsignale in zwei unterschiedlichen Dateien abgelegt werden. Die Rohsignale sind inklusive der Parameter jedes Messpunktes in einer einzigen Datei abgelegt. Zur Weiterverarbeitung dieser Signale wurde eine Analysesoftware in *IGOR PRO* programmiert (Details über die Auswertesoftware sind in Anhang A.3 zu finden), die folgende Punkte der Datenaufbereitung übernimmt.

Abbildung 6.10.: Schematischer Überblick der beiden Analysemethoden manuelle Analyse (links) gegenüber der kommerziellen Software (rechts)

1. Automatisiertes Einlesen und separieren der Datensätze
2. Analysieren der Spannungen in Abhängigkeit der Probenposition durch Regressionsfunktion für jede Temperatur / Feldstärke mittels Stapelverarbeitung
3. Korrektur um die Verstärkungsfaktoren die aus den Dateien der Originalsoftware extrahiert werden
4. Bestimmung des Verstärkergrundwertes durch Vergleich der erhaltenen Kurve mit der importierten Kurve der kommerziellen Analyse

5. Berechnung der Suszeptibilität und Normierung der Daten bezüglich Masse und Magnetfeld
6. Korrektur der Messkurve um den diamagnetischen Anteil
7. Regression mittels erweiterter Curie-Weiss-Funktion

6.6.4 Berechnung des magnetischen Moments aus der positionsabhängigen Spannung

Der Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Position der Probe innerhalb der Messspule, wie in Abbildung 6.7 gezeigt, kann durch die folgende Funktion beschrieben werden^[80]. Eine schematische Darstellung der Einzelterme ist in Abbildung 6.11 gezeigt. In der Funktion sind neben den Regressionsparametern zwei Konstanten Λ und R verwendet worden, die den Abstand der primären Detektionsspulen und deren Radius beschreiben. Die Funktion der Fitparameter X_1 bis X_4 sind die Anpassung eines konstanten Offsets (X_1), eines linearen elektronischen Drifts während der Messung (X_2), der Amplitude der Spannung (X_3) und ein Offset der Probe vom Nullpunkt (X_4).

$$f(Z) = \underbrace{X_1}_{\text{konstanter Offset}} + \underbrace{X_2 \cdot Z}_{\text{linearer Offset}} \quad (6.26)$$

$$+ X_3 \cdot \underbrace{(2(R^2 + (Z + X_4)^2)^{-\frac{3}{2}})}_{\text{Minimum}} - \underbrace{(R^2 + (\Lambda + (Z + X_4))^2)^{-\frac{3}{2}}}_{\text{1. Maximum}} - \underbrace{(R^2 + (-\Lambda + (Z + X_4))^2)^{-\frac{3}{2}}}_{\text{2. Maximum}} \quad (6.27)$$

Gleichung 6.27 beschreibt die Amplitude des Spannung Signals einer Probe innerhalb der Detektionsspulen. Da die Spulen in einer Reihenschaltung vorliegen, können die Einzelsignale addiert werden. Neben einem konstanten und einem linearen Offset des ersten und zweiten Terms werden drei weitere Beiträge summiert, die jeweils den Beitrag einer Spule mit Radius R an Position Λ in Abhängigkeit von der Probenposition Z repräsentieren. Die beiden inneren Spulen werden durch den dritten Term mit einem Faktor 2 und ohne Verschiebungsparameter Λ beschrieben, da der Abstand der beiden Spulen vernachlässigbar ist^[107].

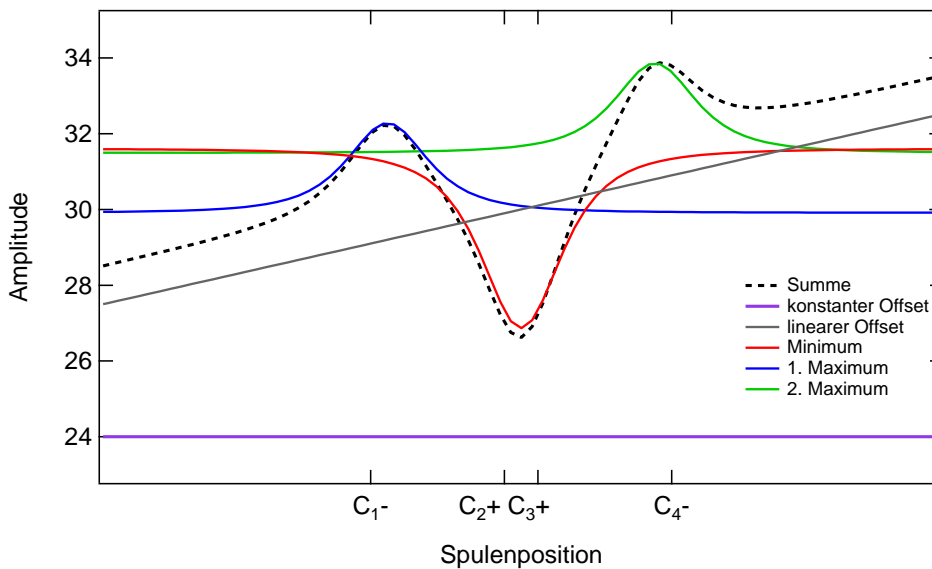


Abbildung 6.11.: Schematische Darstellung der verwendeten Regressionsfunktion zur Beschreibung des positionsabhängigen Spannungsverlaufs einer magnetischen Probe. Der konstante Offset wurde nicht in die Summe mit eingerechnet, sondern lediglich entlang der y-Achse verschoben, um die Sichtbarkeit zu ermöglichen.

Bei der automatischen Analyse werden diese Regressionsparameter für jede Temperatur bzw. jedes Magnetfeld bestimmt. Die manuelle Analyse wird für eine Kurve manuell ausgeführt und die so erhaltenen

Werte werden iterativ für den nächsten Fit verwendet. Dieses Vorgehen wird für alle aufgenommenen Messkurven wiederholt. Im Anschluss werden die erhaltenen Parameter gegen die Probenposition geplottet und eine empirische Beurteilung der Systematik dieser ist notwendig. Ein so entstandener Datensatz ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Jede Kurve wurde nach einer Farbskala eingefärbt. Man kann deutlich das Anwachsen eines paramagnetischen Signals zu kleinen Temperaturen hin erkennen, die Hochtemperaturkurven (hier blau) zeigen lediglich einen Diamagnetismus, dessen rechte Flanke den Paramagnetismus bei hohen Temperaturen überlagert. Bei tiefen Temperaturen nimmt das paramagnetische Signal zu und zeigt ein deutliches Maximum. Die unterschiedlichen Positionen des diamagnetischen Minimums sind auf den Probenhalter zurückzuführen, da die Kapsel, in der sich die Probe befindet, durch einen Einschnitt in den Zylinder fixiert wurde. Die so erhaltene Inhomogenität verursacht einen diamagnetischen Beitrag zum Signal, das bei tiefen Temperaturen von dem paramagnetischen Signal der Probe überlagert wird. Da die Probenkammer in einem Heliumdewar positioniert ist, wird die Probe mit einem Führungsstab auf Kohlenstoffbasis positioniert. Die erkennbare Verschiebung ist auf die thermische Elongation des Probenstabs während der Messung zurückzuführen.

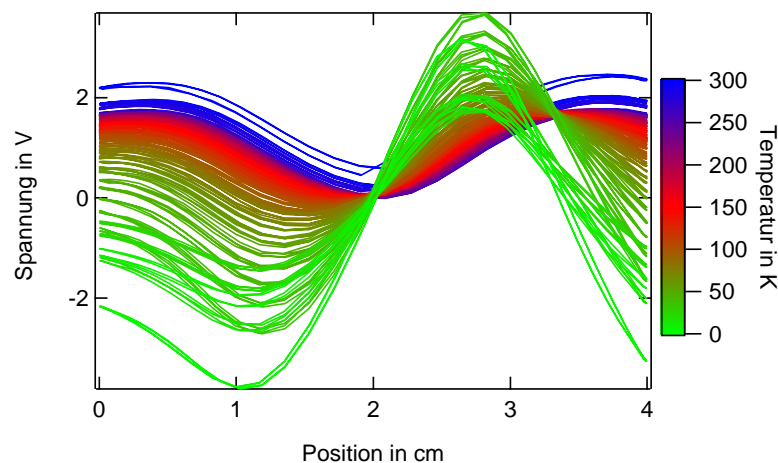


Abbildung 6.12.: Rohsignale der positionsabhängigen Spannung für den vermessenen Temperaturbereich. Die gezeigten Kurven beinhalten keinerlei Korrektur, daher sind vereinzelt Sprünge in der Amplitude vorhanden.

6.6.5 Berechnung des temperaturabhängigen magnetischen Momentes

Um die Amplitude der Spannung aus Gleichung 6.27 in ein magnetisches Moment umzurechnen ist es notwendig einige Korrekturfaktoren des Magnetometers anzuwenden. Die dazu notwendige Gleichung lautet:

$$\text{Moment/emu} = \frac{X_3 \cdot \text{longitudinaler Regressions Faktor}}{\text{SQUID cal. Faktor} \cdot \text{Sensitivität} \cdot \text{allg. Korrekturfaktor}} \quad (6.28)$$

Der longitudinale Regressions Faktor und der SQUID cal. Faktor beschreiben hardwarespezifische Größen die im Vorfeld aus Kalibrationsmessungen an einer bekannten Palladiumprobe ermittelt werden. Die Sensitivität wird durch die RANGE und GAIN Einstellung des Verstärkers gegeben und nicht in den Messdateien protokolliert. Um die Verstärkung des Rohdatensignals zu bestimmen, wird aus dem gemessenen Signal und den korrigierten Daten der Software ein Verstärkungsfaktor ermittelt. In Anhang A.5 ist die verwendete Tabelle A.7 über die möglichen Verstärkungsfaktoren gezeigt. Der allgemeine Korrekturfaktor stellt eine Konstante dar, die mit 0.9125 vom Hersteller angegeben wird. Der so erhaltene Wert beschreibt das magnetische Moment für die gesamte Probe.

6.6.6 Berechnung der Suszeptibilität

Um von dem magnetischen Moment auf die Magnetisierung einer Probe zu schließen ist eine Division des Momentes durch einen Normierungsfaktor notwendig. Dabei sind das Volumen, die Masse oder die Anzahl der Mole in der Probe übliche Größen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Normierung auf die Teilchenzahl N_{mol} durchgeführt, da somit ein Vergleich der unterschiedlichen Probensysteme möglich ist. Nach dieser Korrektur kann man durch Division der Magnetisierung durch das externe Magnetfeld auf die molare Suszeptibilität schließen.

$$\chi_{mol} = \frac{M_{mol}}{H} \quad (6.29)$$

Dabei bleibt die Normierungsgröße der Magnetisierung auch bei der molaren Suszeptibilität erhalten. Somit wird die molare Suszeptibilität in cgs- Einheiten als $\frac{emu}{mol}$ angegeben.

6.6.7 Normierung der Suszeptibilität

Für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme ist der nicht-diamagnetische Beitrag zum Moment eines Systems auf die ferrocenhaltigen Polymerblöcke bzw. explizit auf die Ferrocene selbst beschränkt, somit wird eine weitere Normierung auf die Anzahl der Ferrocenkomplexe pro Probe durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Probensysteme zu ermöglichen. Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

1. Alle Proben bestehen aus einem Blockcopolymer, bei dem exakt ein Block den Ferrocenkomplex beinhaltet. Die Molekulargewichtsverteilung der Blockcopolymere wird dabei nicht weiter gewichtet, da lediglich der Mittelwert der Verteilung interessant ist.
2. Das Oxidationsmittel hat keinen paramagnetischen Einfluss auf das System.
3. Keine Verunreinigungen durch paramagnetische Einträge.

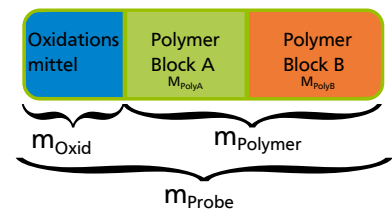


Abbildung 6.13.: Schematische Darstellung der Probenzusammensetzung. Für die Normierung wird Block B als ferrocenhaltig angenommen.

Eine Skizze der Probenkomposition ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen kann folgende Formel aufgestellt werden um die Gesamtsuszeptibilität χ in eine Suszeptibilität pro Ferrocen Monomer χ_{Fc} umzurechnen. Die Anzahl der Polymerketten $N_{polymer}$ an der Gesamtmasse der Probe m_{Probe} , wird über den Massenanteil des Polymers c_{poly} festgelegt, wobei N_A die Avogadro-Konstante ist. Daraus kann über die Molmasse des Monomers Ferrocen $M_{Ferrocen}$ und der Molmasse des ferrocenhaltigen Teilblocks $M_{Poly(Vinylferrocen)}$, die Anzahl der Ferrocenkomplexe innerhalb der Probe $N_{Ferrocen}$ bestimmt werden.

$$m_{Polymer} = m_{Probe} \cdot \frac{m_{Einwaage\ Polymer}}{\underbrace{m_{Einwaage\ Polymer} + m_{Einwaage\ Oxidationsmittel}}_{c_{poly}}} \quad (6.30)$$

$$N_{Polymer} = N_A \frac{m_{Polymer}}{M_{Polymer}} \quad (6.31)$$

$$N_{Ferrocen} = N_{Polymer} \frac{M_{Poly(Vinylferrocen)}}{M_{Ferrocen}} = N_A \frac{m_{Probe}}{m_{Ferrocen}} \frac{M_{PVFc}}{M_{Polymer}} \frac{m_{Einwaage\ Polymer}}{m_{Einwaage\ Polymer} + m_{Einwaage\ Oxidationsmittel}} \quad (6.32)$$

$$\chi_{Fc} = \frac{\chi_{gesamt}}{N_{Ferrocen}} \quad (6.33)$$

6.6.8 Subtraktion des diamagnetischen Anteils von dem Gesamtsignal der Probe

Wie aus den vorherigen Kapiteln ersichtlich wird der diamagnetische Anteil der Probe vollständig mit korrigiert. Da der Betrachtungsschwerpunkt nur auf paramagnetischen Beiträgen liegt, wird der diamagnetische Beitrag von der gemessenen Suszeptibilität separiert. Dazu wird ein erweitertes Curie-Weiss-Gesetz, Gleichung 6.13, als Regressionsfunktion verwendet und der Beitrag des diamagnetischen Anteils wird vom Signal subtrahiert. Der Zeitpunkt der Korrektur ist dabei unbedeutend, da der diamagnetische Beitrag keinen Einfluss auf den paramagnetischen Anteil ausübt. Dieses soll in der folgenden Rechnung kurz gezeigt werden. In der linken Hälfte wurde der diamagnetische Anteil bereits bei der Spannungskorrektur subtrahiert wohingegen der diamagnetische Beitrag auf der rechten Seite erst nach Berechnung der Suszeptibilität korrigiert wurde. Die Faktoren A, B, C, D beschreiben Korrekturfaktoren.

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_{Dia} \quad (6.34)$$

$U = \frac{C}{T - \Theta}$		$U = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_{Dia}$
$U \cdot A =$	magnetisches Moment μ	$= (U - \chi_D) \cdot A$
$\mu \cdot B =$	Magnetisierung M	$= \mu \cdot B$
$\frac{M}{C} = \frac{\mu B}{C} =$	Suszeptibilität χ	$= \frac{M}{C} = \frac{\mu B}{C}$
$\frac{\chi}{D} = \frac{\mu B}{CD} = U \frac{AB}{CD} =$	χ_{Fc}	$= \frac{\chi}{D} = \frac{\mu B}{CD} = (U - \chi_D) \frac{AB}{CD}$
$U \frac{AB}{CD} =$	Suszeptibilität pro Fc χ_{Fc}	$= U \frac{AB}{CD} - \chi_D \frac{AB}{CD}$

6.6.9 Messung einer Referenzprobe

Da die einzelnen Messkurven nicht zeitgleich aufgenommen wurden und es wiederholt zu technischen Änderung der Anlage gekommen ist, wurde eine Referenzprobe vermessen, um die Stärke der Signale bzw. die Reproduzierbarkeit des Magnetfeldes zu sichern. Aufgrund seiner Verfügbarkeit und Stabilität wurde Ferroceniumtriiodid (FcI_3) als Referenzprobe verwendet. Die Diskussion der Daten erfolgt in Abschnitt 11.2 und soll hier lediglich als Referenz des Messgeräts dienen. Die Messung wurde an einer Probe Ferroceniumtriiodid durchgeführt und ist in Abbildung 6.14 für verschiedene Messungen im Zeitraum dieser Arbeit gezeigt.

Es zeigt sich ein nahezu konstanter Wert für die Magnetonenzahl der Probe über den gesamten Zeitraum der Messung. Der Mittelwert der Messung liegt bei $N = 2,34 \pm 0,25$ und streut um diesen Wert. Aufgrund der zeitlichen Unabhängigkeit der Messungen zueinander, werden alle Messkurven unabhängig von dem Zeitpunkt der Aufnahme betrachtet. Für alle Messwerte muss ein systematischer Fehler von $\sigma_{\text{SQUID}} = 10\%$ angenommen werden.

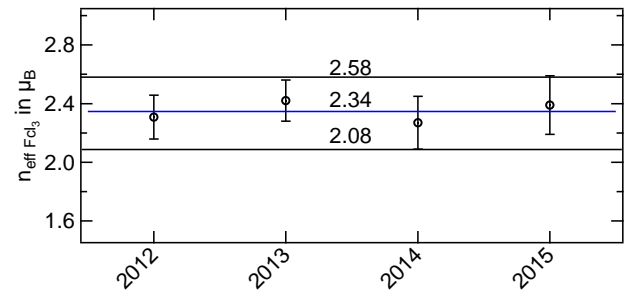


Abbildung 6.14.: Magnetonenzahl einer Ferroceniodidprobe zu verschiedenen Zeitpunkten dieser Arbeit. Die Fehlerbalken entstammen der Analyse bzw. der Messungenauigkeit des SQUID-Magnetometers.



Teil III.

Struktur und Phasenverhalten



7 Struktur von Ferrocen und Ferrocensalzen

In diesem Kapitel wird der Weg zum Verständnis der Diblock Copolymere in dünnen Schichten mit der strukturellen Betrachtung des Schlüsselementes für komplexere Strukturen begonnen: Bulk Ferrocen. Dazu wird neben der Röntgenweitwinkelstreuung, die dynamische Differenzkalorimetrie verwendet. Zu Beginn wird kristallines Ferrocen betrachtet und die bei Raumtemperatur vorhandene Struktur untersucht. Im Rahmen der Polymerisation wird das Ferrocen mit einer Vinylgruppe kombiniert, die dann im nächsten Kapitel zu einem Polymer erweitert wird. Da die paramagnetischen Eigenschaften des Ferrocens nur bei Oxidation des Eisens, von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , auftreten wird hier ebenfalls die Strukturbildung von Ferrocen und Vinylferrocen mit verschiedenen Oxidationsmitteln vorgestellt.

7.1 Ferrocen

Die strukturelle Untersuchung von Ferrocen wurde bereits in den 1950er Jahren mittels XRD [2,28,29,34,36,121] durchgeführt. Dabei wurden drei mögliche Strukturen gefunden, monoklin, orthorhombisch und triklin, deren Auftreten von der thermischen Historie des Kristalls und der Temperatur selbst abhängt. Bei Raumtemperatur ist die einzig stabile Struktur die monokline Phase, wie sie von *Calvarin et al.* berichtet wurde [20,21,126]. Die Anordnung der Ringe ist dabei stets parallel, kann jedoch durch eine Rotation entlang der Molekülachse verdreht sein, wie von *Appel et al.* untersucht wurde [9]. Beim Abkühlen unterhalb von 242 K ist die stabile Phase eine orthorhombische Struktur, wobei die Kohlenstoffringe ekliptisch ausgerichtet, d.h. gegeneinander verdreht, sind [100]. Basierend auf diesen Informationen wurde von *Ogasahara et al.* [101] ein Enthalpiediagramm über die verschiedenen Phasen aufgestellt, siehe Abbildung 7.2. Darin ist ersichtlich, dass die monokline Phase metastabil unterkühlt werden kann, wodurch unterhalb von 164 K ein Übergang in die trikline Phase vollzogen wird [32]. Der

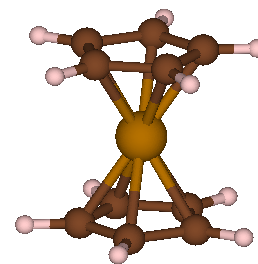


Abbildung 7.1.: Modell eines Ferrocenmoleküls bei 20 °C nach Bohn [15].

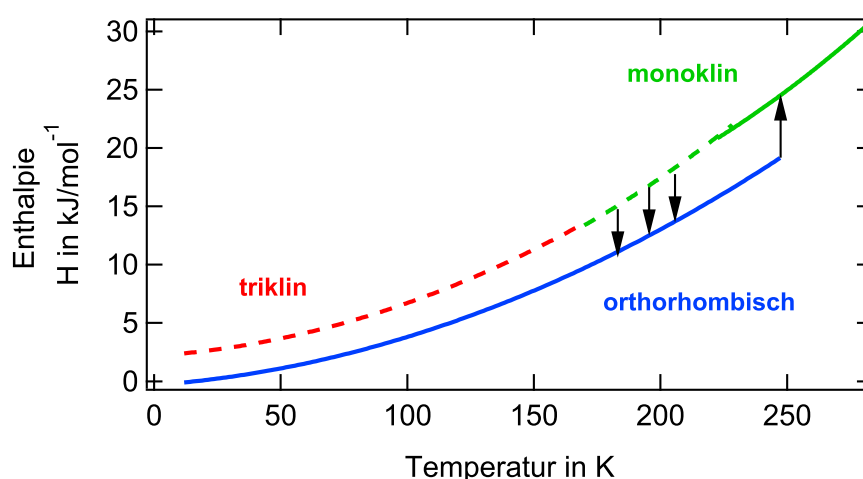


Abbildung 7.2.: Enthalpiediagramm für die verschiedenen Kristallstrukturen von Ferrocen. Die Daten entstammen der Veröffentlichung von *Ogasahara et al.* [101]

Phasenübergang, mittels DSC-Messungen ermittelt, zeigt einen deutlichen Peak bei 173 K (siehe Abbildung 7.3), der sich durch Integration der Peakfläche zu einer Enthalpieänderung von $\Delta H = 5,13 \text{ kJ mol}^{-1}$

berechnen lässt. Die Literatur gibt einen Wert von $\Delta H = 4,145 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Enthalpieänderung des Phasenübergangs an^[101]. Der Phasenübergang zeigt neben dem Hauptpeak ein weiteren Bereich der als Exzessbereich bezeichnet wird und ebenfalls von *Ogasahara et al.* und von *Edwards et al.* untersucht wird^[33,101]. Ein Vergleich der Enthalpien zeigt für diese Arbeit einen Wert von $\Delta H = 0,98 \text{ kJ mol}^{-1}$, der sich im Bereich der Literaturwerte von $\Delta H = 0,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ogasahara) und $\Delta H = 0,854 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Edwards) befindet. Die Abweichung der Phasenübergangstemperatur der Literaturdaten von 10 K ist durch die Heizrate von $\Delta T = 20 \text{ K min}^{-1}$ zu erklären, da die Referenzwerte mit einer Heizrate von $\Delta T < 5 \text{ K h}^{-1}$ aufgenommen wurden. Die strukturelle Untersuchung wurde mittels Röntgenweitwinkel-

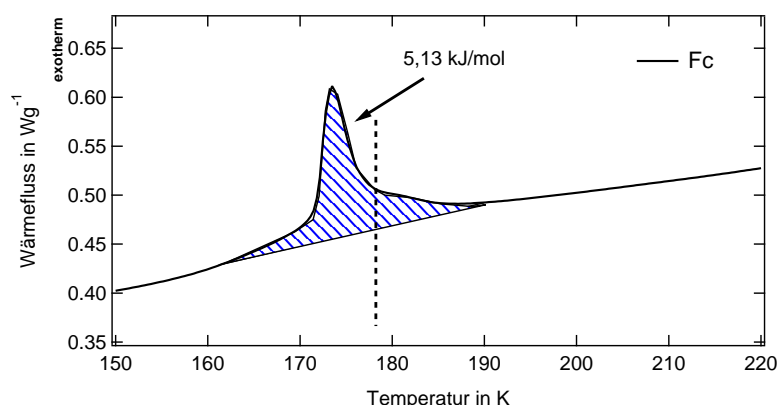


Abbildung 7.3.: Wärmefluss Diagramm einer Ferrocenprobe die beim Aufheizen einen Phasenübergang aus der triklinen in die monokline Phase durchläuft. Die gestrichelte Fläche deutet die Enthalpieänderung beim Übergang an.

streuung durchgeführt. Dazu wurde das kristalline Ferrocen mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert und das Pulvermittel vermessen. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Für die Modellbildung wird eine vereinfachte Analyseverfahren nach Rietveld durchgeführt, wobei die freien Parameter des Modells neben den Korrekturfaktoren der *Bragg-Brentano*-Anordnung auf Kristallstruktur und thermale Eigenschaften beschränkt bleiben. Die erhaltene Struktur ist eine monokline Anordnung von Atomen, die

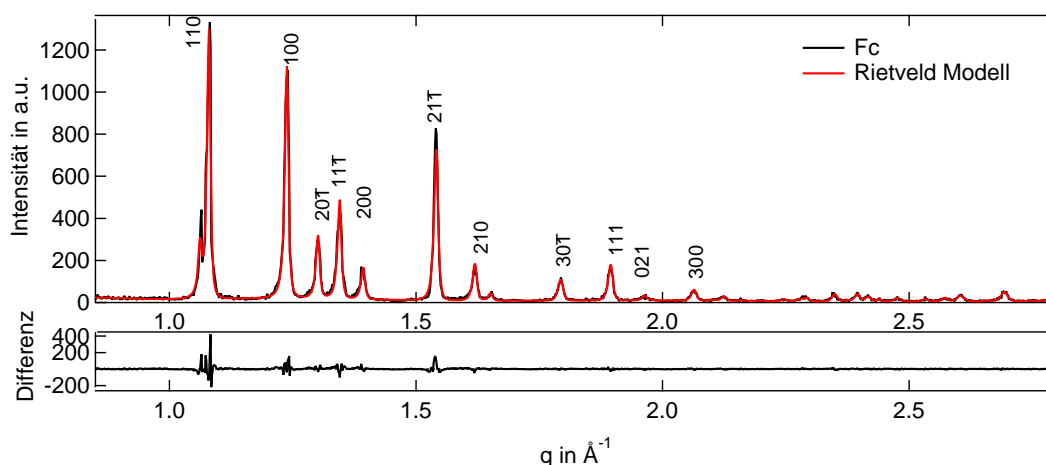


Abbildung 7.4.: Diffraktogramm einer kristallinen Ferrocenprobe bei Raumtemperatur. Es ist der Betrag des Streuvektor \vec{q} gegen die Intensität aufgetragen. Die rote Linie beschreibt das Modell, das nach dem Rietveldalgorithmus erstellt wurde. Unterhalb der Kurve ist die Differenz des Modells zu den Messdaten aufgetragen.

der Raumgruppe P21 entspricht. Die Ergebnisse wurde mittels VESTA^[88] modelliert und in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Strukturparameter des monoklinen Modells beschreiben folgende Gitterkonstanten $a = 10,53 \text{ Å}$, $b = 7,61 \text{ Å}$, $c = 5,93 \text{ Å}$ und $\beta = 121,1^\circ$. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt ein monoklines Modell bei Raumtemperatur, das in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Messwerten liegt.

EDWARDS ET AL haben folgende Gitterparameter für Ferrocen erhalten $a = 10,52 \text{ \AA}$, $b = 7,59 \text{ \AA}$, $c = 5,90 \text{ \AA}$ und $\beta = 121,0^\circ$ [33].

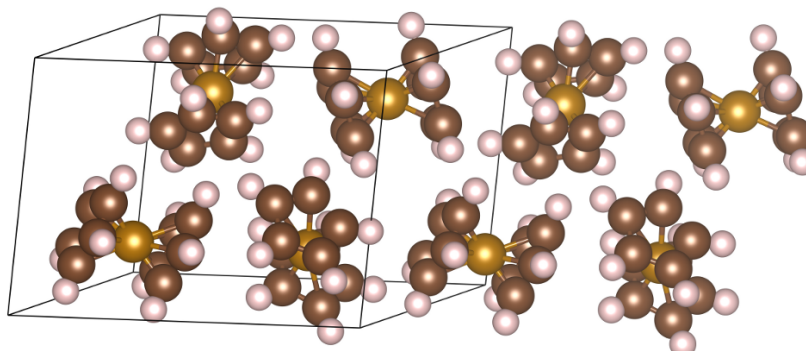


Abbildung 7.5.: Modelldarstellung des kristallinen Ferrocens in monokliner Struktur nach Raumgruppe P21

7.2 Ferroceniumtriiodid - FcI_3

In diesem Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften von Ferroceniumtriiodid Kristallen vorgestellt, für die thermischen Eigenschaften sei auf Abschnitt 7.6 verwiesen. Zu diesem Zweck wurden die Komponenten Ferrocen Fc und Iod I_2 stöchiometrisch, mit einem Mischungsverhältnis von $2\text{Fc}:3\text{I}_2$ gemischt, und in Dichlormethan gelöst und das Lösemittel verdampft, wodurch eine schwarze kristalline Substanz zurückblieb. Die strukturellen Eigenschaften wurden erstmals von Bernstein *et al.* [14] untersucht. Die dabei ermittelte Struktur zeigt ein Ferrocenmolekül im Zentrum der Einheitszelle, das von 8 Triiodidmolekülen, sogenannte Iodhanteln, umgeben ist, die zugehörige Raumgruppe ist die monokline $R\bar{3}m$ Gruppe.

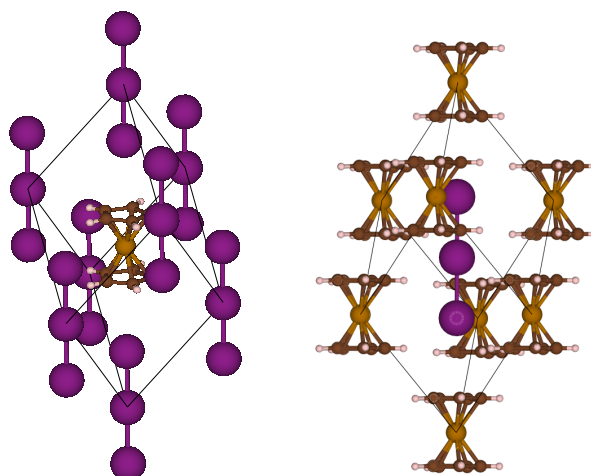


Abbildung 7.6.: Modellvorstellung von Ferroceniumtriiodid auf der Basis von Bernstein in Ferrocenzentrierter(links) und Iodzentrierter(rechts) Darstellung.

Aus der bisher bekannten Menge an möglichen Polyiodidkristallen ist Ferroceniumtriiodid das stabilste. Es wurden Mischungen FcI_x von $x=3$ bis $x=7,5$ [97] gefunden, wobei auch Fc_3I_{29} [127] beobachtet wurde. Die verwendete Probe wurde mit einem Mischungsverhältnis von $2\text{Fc}:3\text{I}_2$ gemischt, was eine Ferroceniumtriiodid Struktur nahelegen sollte. Die präparierte Probe wurde in einem Winkelbereich zwischen $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ bei Raumtemperatur vermessen. Die Analyse der Röntgendiffraktogramme erfolgte mit-

tels Rietveld Algorithmus für die freien Parameter der Struktur und der Debye Waller Faktoren, siehe Abbildung 7.7.

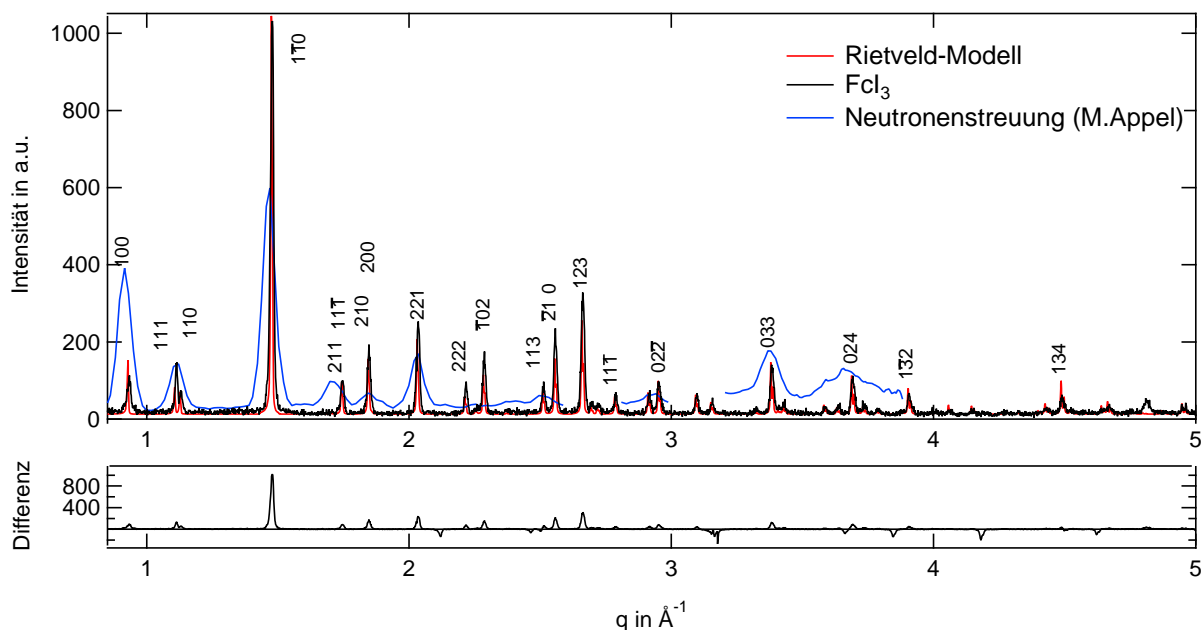


Abbildung 7.7.: Diffraktogramm von FcI_3 , welches als Pulvermittel vermessen wurde. Für die Modellbildung wurde eine Phasenanalyse nach Rietveld durchgeführt. Für die höchsten Peaks wurde der jeweilige Millersche Index angegeben. Die blaue Kurve beschreibt die Messdaten wie sie von M.Appel^[9] mittels Neutronenweitwinkelstreuung aufgenommen wurden.

Wie aus der Abbildung ersichtlich beschreibt die ermittelte Modellfunktion den Intensitätsverlauf recht gut. Das erhaltene Modell beschreibt eine rhomboedrische Struktur mit einem Winkel von $\alpha = 69,08^\circ$ und einer Kantenlänge von $a = 7,52 \text{ \AA}$. Was in sehr guter Übereinstimmung mit den von Bernstein et al. gemessenen Werten von $\alpha = 69,059^\circ$ und $a = 7,517 \text{ \AA}$ ist. Ein Schema des gemessenen Modells ist in Abbildung 7.6, jeweils um das Ferrocen bzw. das Iodmolekül zentriert, gezeigt.

Eine vollständige Identifikation wurde im Rahmen der Strukturanalyse durchgeführt und in Abbildung 7.7 wird lediglich für die signifikanten Peaks, mit höheren Intensitäten, ein Millerscher Index angegeben. Eine vollständige Analyse aller auftretenden Peaks und deren Intensität befindet sich im Anhang A.2 dieser Arbeit. Das aus der Röntgenstreuung erhaltene Modell liegt in guter Übereinstimmung mit der Neutronenstreuung von Appel *et al.* und kann die Genauigkeit des Modells deutlich verbessern^[9]. Zusätzlich wurden die Debye-Waller-Faktoren der jeweiligen Atome in die Anpassung einbezogen und es ergibt sich ein anisotroper Debye-Waller Faktor der eine thermische Vibration des Iods in der radialen Ebene der Iodhanteln beschreibt, wobei die Debye-Waller Faktoren des Modells eine geringe Amplitude von $B_c = 0,01 \text{ \AA}^2$ bzw. $B_{a,b} = 0,03 \text{ \AA}^2$ aufweisen. In der Literatur sind Debye-Waller-Faktoren von $B_{a,b} = 4,8 \text{ \AA}^2$ bzw. $B_c = 3,3 \text{ \AA}^2$ für die Endpunkte der Iodhanteln angegeben, während die Zentren der Iodhanteln entlang der z-Achse eine schwächere Auslenkung erfahren ($B_{a,b} = 2,2 \text{ \AA}^2$, $B_c = 4,3 \text{ \AA}^2$)^[14]. Die ermittelten Kristallparameter wurden mittels VESTA^[88] modelliert und sind in Abbildung 7.6 gezeigt.

7.3 Ferroceniumiodid - FcI

Die Strukturuntersuchung des Iodoferrocen wurde mit einer Mischung von I_2 und Fc ($2\text{Fc}:\text{I}_2$) durchgeführt. Beide Komponenten wurden in THF gelöst und nach Abdampfen des THF bleibt eine schwarze, pulverförmige Substanz zurück. Die ersten Untersuchungen der kristallinen Struktur wurden von Laus *et al.*^[69] bei $T = 228 \text{ K}$ durchgeführt. Die resultierende Struktur wurde als monokline polymorphe Struktur bezeichnet, die zwei Moleküle Ferroceniodid in einer Einheitszelle beinhalten, die jedoch in keiner

direkten Orientierung zueinander stehen. Weiterhin ist die kristalline Struktur von Ferroceniodid nicht eindeutig, da sowohl ein monokliner, wie auch ein trikliner Kristall gebildet werden können^[115,117]. Für beide Strukturen wird bei $T=100\text{ K}$ eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Iodmolekülen beobachtet, die sich über zwei Paare der unabhängigen Moleküle einer Einheitszelle erstrecken. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Diffraktogramm ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Es ist durch

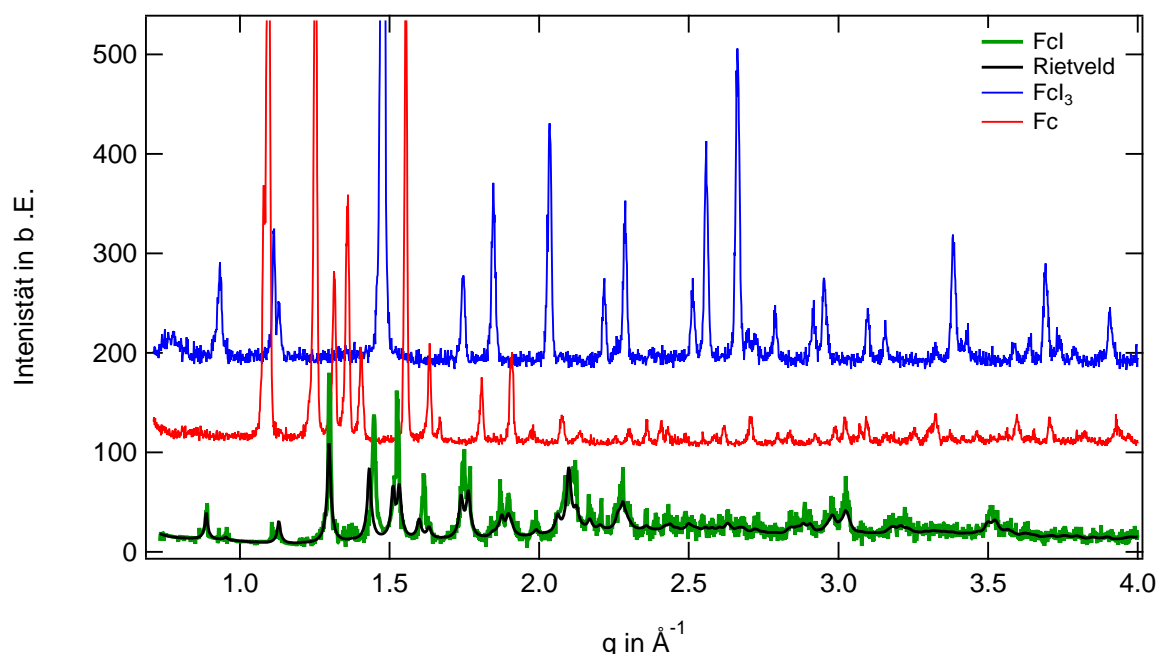


Abbildung 7.8.: Diffraktogramm der FcI Messung. Zum Vergleich sind die Messungen an einem Ferrocen und einem polykristallinen FcI_3 Pulver gezeigt. Die modellhafte Beschreibung mittels Rietveld Algorithmus, ausgehend von der monoklinen Ferrocenstruktur, wurde als schwarze Linie eingezeichnet. Die Kurven des Ferrocens und FcI_3 wurden zur besseren Sichtbarkeit entlang der y-Achse verschoben und in der Amplitude skaliert.

einen einfachen Vergleich leicht ersichtlich, dass die gemessene Struktur weder dem Ferrocen noch dem Ferroceniumtriiodid entspricht, was auf eine andere Struktur schließen lässt, wie Abbildung 7.8 zeigt. Einige der vorhandenen Peaks weisen Peakpositionen analog zu Ferrocen auf, wodurch eine ähnliche Struktur für das Modell angenommen wird. Mittels *EXPO 2014*^[5,6] wurde eine statistische ab-initio Analyse durchgeführt, bei der neben der Indizierung der Peaks auch die Raumgruppe und strukturelle Ordnung der Atome ermittelt wird. Im Anschluss wird eine Rietveld Analyse durchgeführt um die Beschreibung der Daten weiter zu optimieren. Das so erhaltene Modell beschreibt eine monokline Struktur mit der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P 2_1$ und den Gitterparametern und Winkeln von: $a = 10,99\text{ Å}$, $b = 7,09\text{ Å}$, $c = 10,77\text{ Å}$, $\beta = 113,95^\circ$. Das zugehörige Volumen der Einheitszelle beläuft sich auf $V = 766,6\text{ Å}^3$. Eine Skizze der Modellstruktur ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Bisherige Messungen wurden von *Romanov et al.* durchgeführt und beschreiben für Ferroceniumiodid zwei mögliche Kristallkonfigurationen, die bei $T=100\text{ K}$ eine triklin oder monokline Struktur mit folgenden Gitterparameter besitzen, wie Tabelle 7.1 zeigt. Die von Romanov untersuchten Kristalle wurden in Ethanollösung

Tabelle 7.1.: Übersicht der Gitterparameter des Ferroceniumiodid Kristalls

Struktur	a in Å	b in Å	c in Å	α in °	β in °	Temperatur in K	
monoklin	10,99	7,09	10,77	90,00	113,95	300	diese Arbeit
monoklin	6,29	9,72	15,15	90,00	93,44	100	Romanov et al. ^[117]
triklin	7,63	11,37	11,69	72,22	80,20	100	Romanov et al. ^[117]

bei verschiedenen Temperaturen ($T=303\text{ K}$ und $T=253\text{ K}$) kristallisiert. Die im Rahmen dieser Arbeit

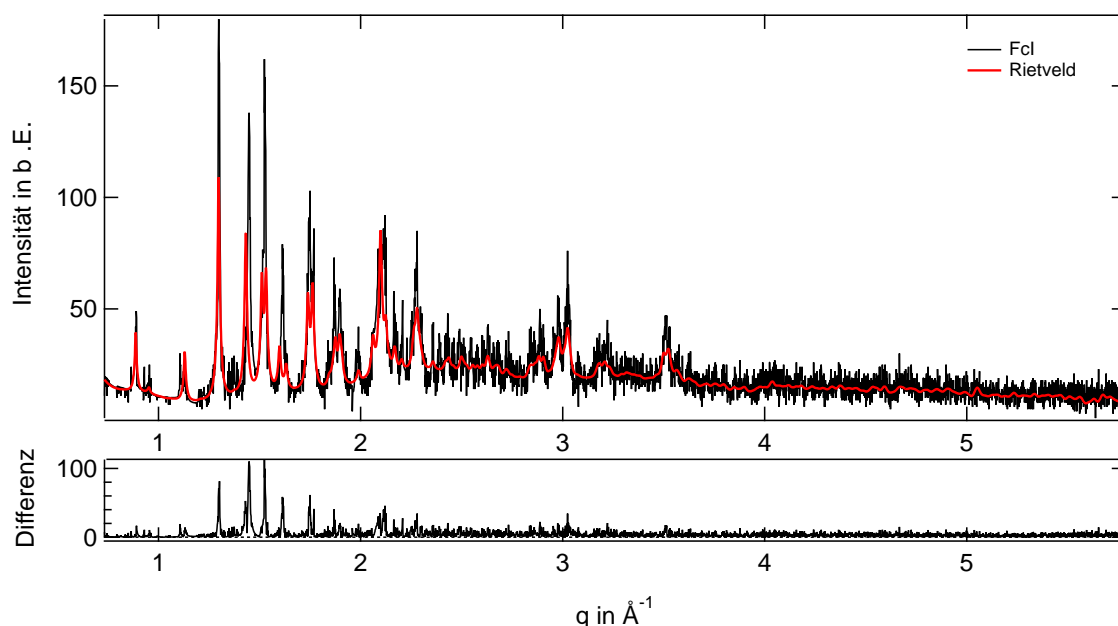


Abbildung 7.9.: Diffraktogramm der FcI Pulverprobe. Die eingezeichnete Profilfunktion wurde mittels Rietveld Verfeinerung des Modellparameter aus *EXPO 2014* erstellt. Der zugehörige Differenzenplot ist im unteren Teil der Abbildung gezeigt und beschreibt die Differenz der Messdaten zur Modellfunktion. Aufgrund der Untergrundkorrektur ergibt sich mit steigendem Winkel eine erhöhte statistischer Messfehler.

untersuchten Proben wurden in Lösung durch Verdampfen von THF getrocknet und weisen daher eine andere Struktur auf. Wie der Differenzenplot in Abbildung 7.9 andeutet, befindet sich ein weiterer Streubeitrag in dem gezeigten Diffraktogramm, konnte jedoch nicht erfolgreich bestimmt werden. Eine Erklärung dieser Abweichungen liegt in einer Mischung verschiedener Kristallstrukturen von Ferrocen und Ferroceniumiodid, die aufgrund der geringen Streuintensität keine detaillierte Analyse ermöglicht.

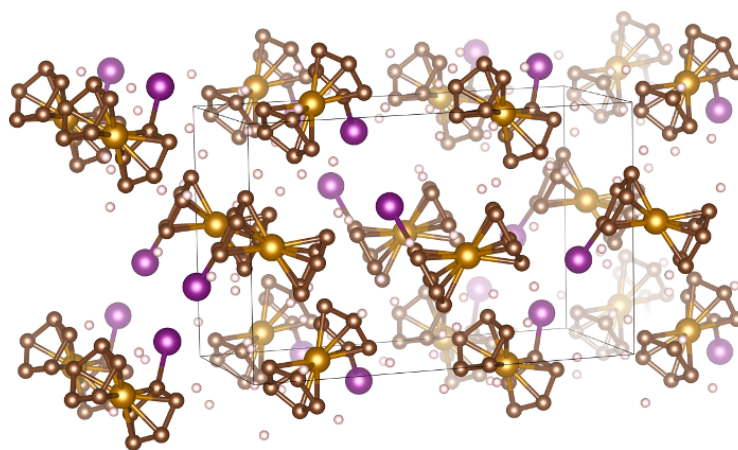


Abbildung 7.10.: Perspektivische Skizze der berechneten Ferroceniodidstruktur. Die eingezeichneten Moleküle wurden über die Grenzen der Einheitszelle hinaus dargestellt um die Periodizität der Anordnung besser hervorzuheben.

7.4 Magic blue in der Röntgenweitwinkelstreuung

Die Untersuchungen an dem reinen magic blue wurden ebenfalls mit dem vorher verwendeten Messprogramm durchgeführt. Die Analyse des in Abbildung 7.11 gezeigten Diffraktogramms wurde mittels *Expo 2014* durchgeführt. Die erhaltene Struktur beschreibt eine orthorhombische Einheitszelle mit den Parametern: $a = 17,50 \text{ \AA}$; $b = 16,64 \text{ \AA}$; $c = 16,89 \text{ \AA}$ und den Winkeln $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$. In der Literatur wurde von Quiroz-Guzman *et al.* ebenfalls eine orthorhombische Struktur gefunden. ($a = 17,40 \text{ \AA}$; $b = 16,47 \text{ \AA}$; $c = 16,74 \text{ \AA}$; $\gamma = 90^\circ$ ^[108]). Durch das erstellte Rietveld-Modell ist es möglich die einzel-

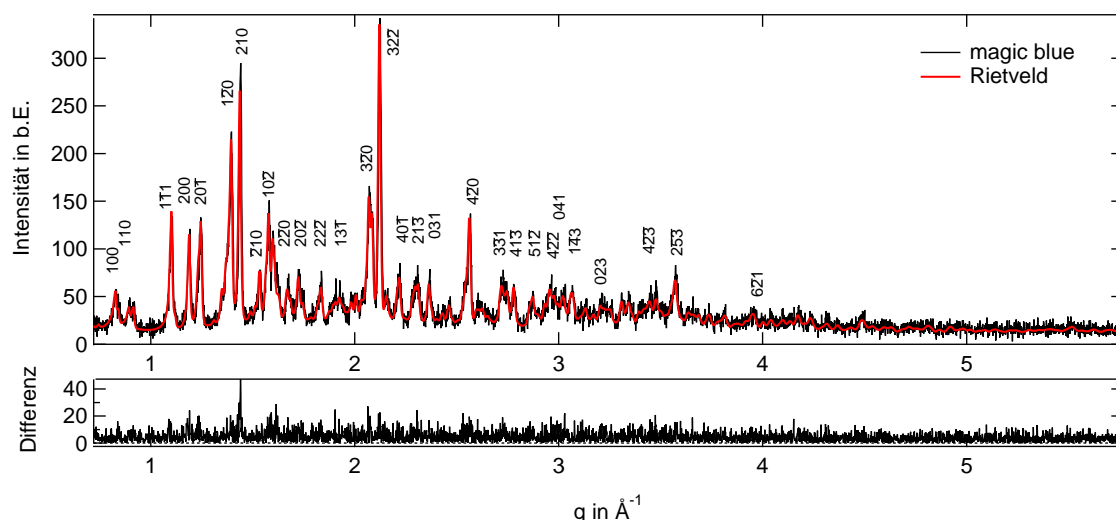


Abbildung 7.11.: Diffraktogramm von reinem Magic Blue, das mittels Pulverdiffraktometrie vermessen wurde. Die eingezeichnete Linie entspricht dem angepassten Rietveld Modell aus *EXPO 2014*. Die höchsten Peaks wurden mit den zugehörigen Millerschen Indizes versehen. Im unteren Teil wird die Differenz der Amplituden gezeigt.

nen Peaks der Struktur recht gut zu beschreiben, was durch den Differenzenplot im unteren Teil von Abbildung 7.11 bestätigt wird. Bedingt durch die geringe Amplitude der Peaks bei größeren Streuwinkeln verliert das Modell an Genauigkeit. Es wird jedoch gezeigt, dass magic blue eine kristalline Struktur besitzt, die erfolgreich mittels Röntgenstreuung vermessen wurde und in Abbildung 7.12 sowohl als Molekül wie auch als Kristall dargestellt wird.

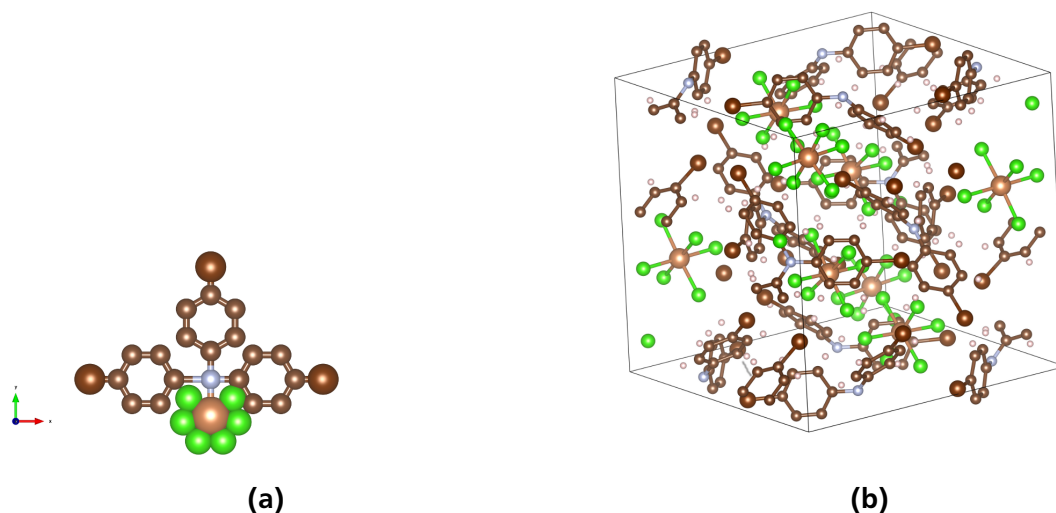


Abbildung 7.12.: a) Skizze eines magic blue Moleküls modelliert mit VESTA nach Quiroz-Guzman und Brown^[108]. b) Struktur eines magic blue Kristalls, wie er mittels *EXPO 2014* ermittelt wurde.

7.5 Strukturuntersuchungen an Ferrocen und magic blue

Für die Oxidation mit magic blue wird Ferrocen und magic blue in Dichlormethan CH_2Cl_2 gelöst und für zwei Stunden gerührt. Im Anschluss wird das Dichlormethan verdampft und es bleibt ein grünlich/schwarzes Pulver zurück. Anders als in den vorher gezeigten stöchiometrischen Mischungen von Ferrocen und Iod zeigt die Hinzugabe von magic blue keine Änderung in der Struktur der kristallinen Ordnung des Ferrocens, wie Abbildung 7.13 zeigt. Dazu werden die Pulverdiffraktogramme von Ferrocen mit denen von magic blue summiert und mittels *least square fit* an die Messung des Gemisches angepasst. Dabei sind neben den Parametern der Amplitudengewichtung auch Korrekturen entlang der x-Achse, aufgrund der Horizontaldivergenz, möglich. Einige der Peaks können der Struktur des magic

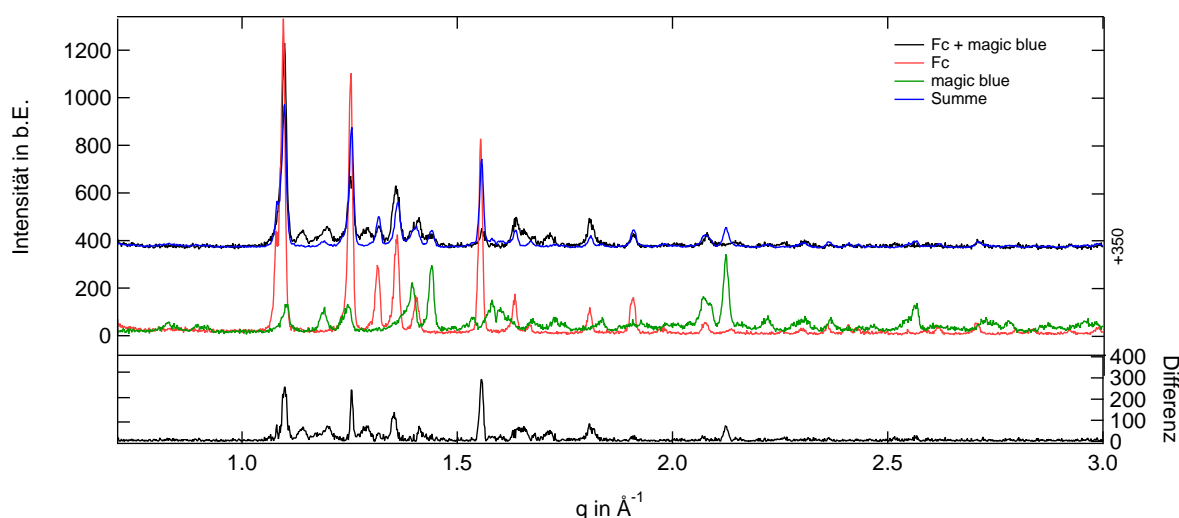


Abbildung 7.13.: Diffraktogramm eines mit magic blue oxidierten Ferrocenkristalls. Zum Vergleich wurden für eine strukturelle Analyse die Diffraktogramme von Ferrocen (rot) und magic blue (grün) hinzugefügt. Die Summe ist in blau dargestellt. Unterhalb befindet sich die Differenz des gemessenen Signals zur berechneten Kurve aufgetragen. Die schwarze und die berechnete Kurve (blau) wurden zur besseren Ansicht verschoben.

blue zugeordnet werden, wie die Summe der beiden Diffraktogramme zeigt. Die angewendeten Verschiebungen entlang der x-Achse betragen, für beide Proben, $\Delta\Theta < 1\%$ und zeigen, dass die Proben keinem signifikanten Einfluss der Horizontaldivergenz ausgesetzt sind. Die erhaltenen Parameter sind jedoch nicht in der Lage Rückschlüsse auf das Mischungsverhältnis der Proben zu geben, da die Intensitäten keiner definierten Probenmenge zugeordnet werden können. Die nicht erfassten Peaks, die weder der Ferrocen noch der magic blue Struktur zugeordnet werden können, beschreiben die strukturelle Veränderung, die durch die Oxidationsreaktion hervorgerufen wird. Bei der Reaktion wird die SbCl_6 -Gruppe von der Bromid-Verbindung gelöst und das Eisen des Ferrocens von Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert. Diese Veränderung äußert sich in einem Verschieben verschiedener Peaks, wie es im Diffraktogramm gezeigt ist. Für die gemessene Mischung konnte aus dem Diffraktogramm kein detailliertes Modell der neuen Struktur abgeleitet werden. Bedingt durch seine hohe Elektronendichte und den umgebenden Chloratomen, stellt Hexachloroantimonat durch seine Struktur eine besondere Herausforderung für die Röntgenstreuung dar. Während an Antimonat sehr gut gestreut werden kann, stellt Chlor durch seine Elektronenkonfiguration ein absorbierendes Element dar.

7.6 Phasenverhalten von Ferrocen und Ferrocenhaltigen Strukturen

Die Differenzkalorimetrie wurde für alle Ferrocenproben mit identischem Messprogramm durchgeführt, um eine vergleichbare Probenhistorie zu gewährleisten. In Abbildung 7.14a ist eine Auswahl der Wärmeflussdifferenz für eine Messung mit einer Aufheizrate von $\Delta T = 20 \text{ K min}^{-1}$ gezeigt. Zur Verdeutli-

chung wurden die Messkurven gegeneinander entlang der y-Achse verschoben, nachdem die Baseline des verwendeten Kalorimeters subtrahiert wurde. Für Ferrocen zeigt sich in einem Temperaturbereich von

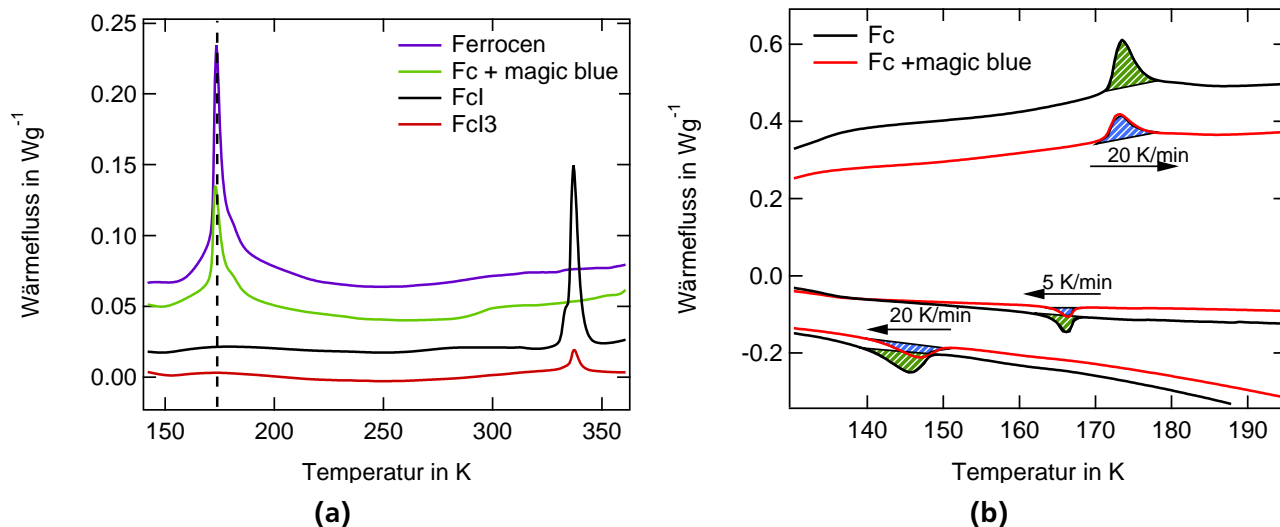


Abbildung 7.14.: a) Wärmefluss der bisher vorgestellten Ferrocene Kristalle. Die Kurven zeigen den exothermen Wärmefluss einer Heizkurve die mit $\Delta t = 20 \text{ K min}^{-1}$ aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven um den Verlauf der Baseline korrigiert und entlang der y-Achse verschoben. Die Markierung entspricht dem Maximum des Wärmeflusses bei $T = 173 \text{ K}$
b) Ausschnitt der exothermen Wärmeflussmessungen an reinem Ferrocen (schwarz) und mit Magic Blue oxidiertem Ferrocen (rot). Die markierten Bereiche beschreiben die zur Bestimmung der Wärmekapazität verwendeten Flächen.

$T = 173 \text{ K}$ ein Phasenübergang wie er in der Literatur von *Edwards et al.* [33] erstmals beobachtet wurde. Dabei ist neben dem eigentlichen Hauptpeak noch ein Nebenpeak zu erkennen, dessen Position bei einer leicht erhöhten Temperatur des ersten Peaks liegt und dabei eine geringere Amplitude aufweist. Aufgrund der Überlappung beider Peaks können diese nur schwer voneinander getrennt betrachtet werden, wie bereits in Kapitel 7.1 beschrieben. Die Wärmekapazität ΔH beträgt für reines Ferrocen $\Delta H = 5,31 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Änderung der Enthalpie ist nach Edwards et al. auf eine Rotation eines Cyclopentadienyrrings von der pentagonal prismatischen (D_{5h}) zu einer pentagonal antiprismatischen Konfiguration (D_{5d}) entlang der Symmetrieachse des Moleküls zurückzuführen, was auch von anderen Messmethoden bestätigt wurde [52,62]. Durch eine schnellere Kühlrate kann die monokline Hochtemperaturphase von Ferrocen unterkühlt werden, was zu einer kristallinen Umordnung in die triklinische Tiefenphase bei $T = 145,9 \text{ K}$ mit einer Wärmekapazität von $\Delta H = 2,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ führt. In weiteren Zyklen wurde eine Reduktion der Wärmekapazität festgestellt (7.14b), was aufgrund der offenen Messpfännchen und dem daraus resultierenden Verlust von Probe oberhalb der Sublimationstemperatur von $T = 100^\circ \text{ C}$ führt, siehe Abbildung 7.15. Dieses Phänomen wurde ebenfalls von *Rojas-Aguilar et al.* [116] beobachtet. Die ermittelte Differenz kann in zwei Bereiche eingeteilt werden, da die Zeitspanne der Probe im Sublimationsbereich mit größerem Temperaturgradienten sinkt. Alle hier genannten Daten wurden den Messdaten in Abbildung 7.14b entnommen. Der Einfluss eines Oxidationsmittels soll durch Vergleichsmessungen mit verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht werden, dazu wird Ferrocen stöchiometrisch mit Iod oder magic blue gemischt, wie es in diesem Kapitel bereits erläutert wurde. Im Falle des magic blue zeigte sich im Vergleich

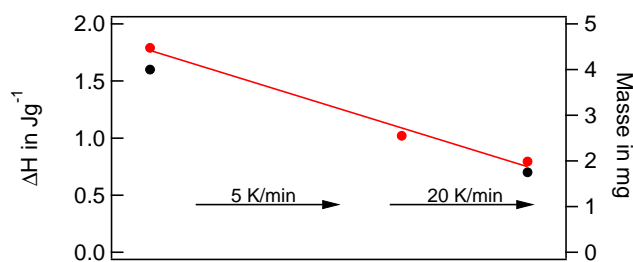


Abbildung 7.15.: Vergleich der Änderung der Enthalpie bei der Kühl bzw. Heizzyklen der DSC (rot) Messung mit dem Gewicht der Probe vor bzw. nach der Messung (schwarz)

zu reinem Ferrocen keine Unterschiede, da die gemessenen Peaks weiterhin eine Änderung der Kristallstruktur zeigen und ein Nebenmaximum bei leicht erhöhter Temperatur besitzen, wie es für reines Ferrocen bereits gemessen wurde. Die gemessenen Wärmekapazitäten sind in Abbildung 7.14a gezeigt. Der Kühlzyklus mit $\Delta T = 20 \text{ K min}^{-1}$ zeigt einen unterkühlten Phasenübergang bei $T = 145 \text{ K}$ und einer Enthalpieänderung von $\Delta H = 2,18 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Phasenübergangstemperatur befindet sich bei der Heizkurve mit $\Delta T = 20 \text{ K min}^{-1}$ bei $T = 170 \text{ K}$ und zeigt eine Enthalpieänderung von $\Delta H = 2,91 \text{ kJ mol}^{-1}$. Beim Abkühlen mit $\Delta T = 5 \text{ K min}^{-1}$ zeigt sich ein Peak bei $T = 168,77 \text{ K}$ ($\Delta H = 1,95 \text{ kJ mol}^{-1}$).

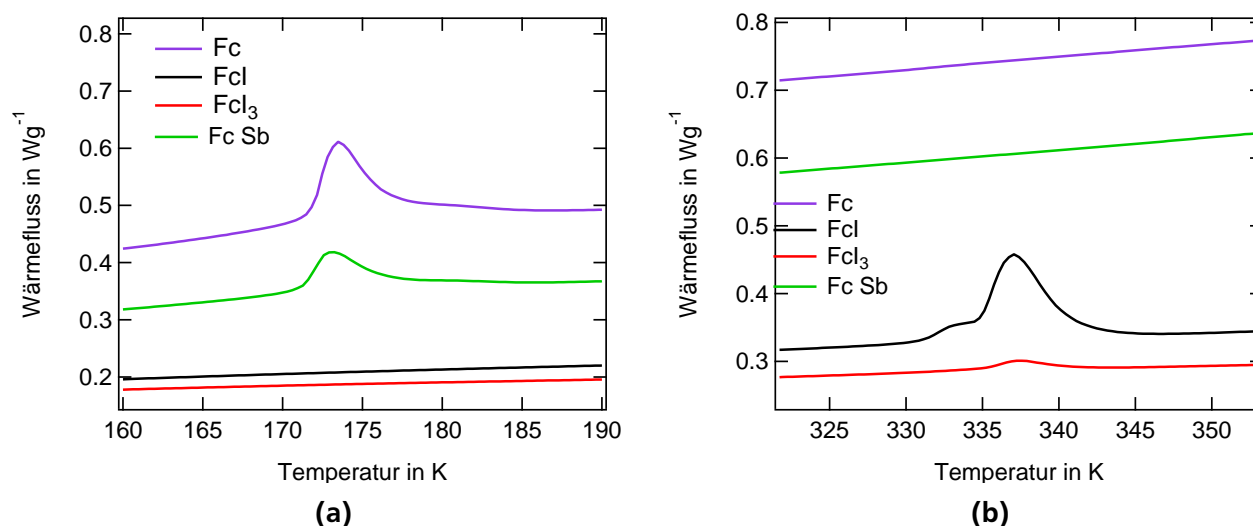


Abbildung 7.16.: DSC Kurven für heizende Messungen an verschiedenen Ferrocensalzen. a) zeigt den Tieftemperaturphasenübergang des Ferrocens von der monoklinen in die triklin Phase. Die Kurven wurden zur besseren Sichtbarkeit gegeneinander entlang der y-Achse verschoben. b) Sublimation des überschüssigen Ferrocens aus der Ferrocenetriiodid- und Ferroceniodid-Probe. Die Grundform der Baseline bedingt die Form der Messkurve.

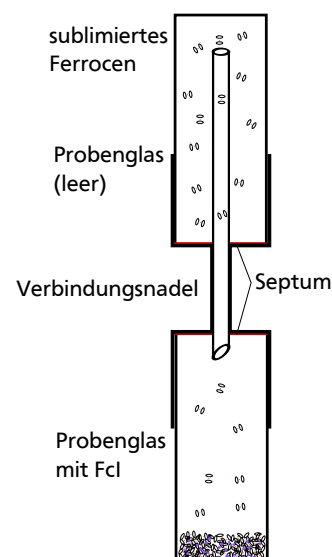
Da die gezeigten Werte keine Änderung durch die Zugabe von magic blue erfahren, liegt die Vermutung nahe, dass dieser Oxidationspartner keinen direkten Einfluss auf das Phasenverhalten des Ferrocens hat. Das Gegenteil kann bei der Zugabe von Iod beobachtet werden, da hier bei stöchiometrischen Mischungen verschiedene kristalline Strukturen ausgebildet werden können, die den monoklin-triklin Phasenübergang des Ferrocens nicht durchlaufen, wie in Abbildung 7.16 gezeigt. Jedoch zeigen sich bei höheren Temperaturen Phasenübergänge, die in reinem Ferrocen und oxidiertem Ferrocen bisher nicht beobachtet werden konnten.

Bei einer Temperatur von $T = 333 \text{ K}$ ist für Ferroceniodid wie auch für Ferrocenetriiodid ein Peak mit einer Änderung der Enthalpie von $\Delta H = 3,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H = 1,49 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu erkennen. Römer *et al.* [115] haben die Phasenübergänge von FcI und FcI₂ untersucht und konnten feststellen, dass kristallines FcI bei $T = 324 \text{ K}$ den Schmelzpunkt besitzt. Der so beobachtete Wert konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden, da die Probe bei höheren Temperaturen keine Verflüssigung zeigte.

Die in dieser Arbeit beobachtete Temperatur entspricht der unteren Grenze der Sublimationstemperatur von reinem Ferrocene wie er von Rojas-Aguilar *et al.* bei einem Druck von $P = 30 \text{ Pa}$ ($0,3 \text{ mbar}$) gemessen wurde [116].

Aufgrund der fehlenden Sublimation des reinen Ferrocens liegt die Vermutung nahe, dass die Sublimationstemperatur durch das beigemischte Iod reduziert wird. Die Reduktion der Peakfläche lässt weiterhin vermuten, dass die Ferrocen-Iod-Verbindung bestrebt ist, eine energetische günstige Form einzunehmen, wie sie das Ferroceniumtriiodid bietet. Da bei Ferroceniodid ein starker Ferrocenüberschuss besteht, wird viel Ferrocen sublimieren um ein optimales Mischungsverhältnis von Fc_1 und I_3 zu schaffen. Die hergestellte Ferroceniumtriiodidprobe zeigt einen wesentlich kleineren Peak, da hier der überschüssige Ferrocenanteil geringer ist und daher weniger Ferrocen sublimiert.

Diese Idee wurde durch eine Sublimation bei $T=434\text{ K}$ im Ofen bestätigt. Das kristalline Ferroceniodid wurde in ein Probenglas gefüllt, das mit einem zweiten Probenglas verbunden ist. Durch die hermetische Abgeschlossenheit des Systems kann etwaiges sublimierendes Ferrocen beim Abkühlen lediglich im zweiten Probenglas kondensieren. Nach einer Wartezeit von $t=12\text{ h}$ bei $T=70\text{ °C}$ wurde eine orangefarbener Film auf dem zuvor leeren Probenglas festgestellt und konnte als Ferrocen identifiziert werden. Eine Skizze dieses Aufbaus ist in der nebenstehenden Abbildung gezeigt.



7.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Strukturen einfacher Ferrocensalze vorgestellt und deren thermische Eigenschaften analysiert und verglichen. Dabei wurde sowohl das reine Ferrocen wie auch die Reaktion mit verschiedenen Oxidationsmitteln wie Iod oder magic blue betrachtet.

Das Ferrocen zeigte in thermischen Untersuchungen einen Phasenübergang von der monoklinen Hochtemperaturphase in eine triklinen Tieftemperaturphase bzw. eine orthorhombische Phase bei Temperaturen unterhalb von $T=174\text{ K}$. Dabei wurde eine Änderung der Enthalpie beobachtet, die nur in geringem Maße von dem Literaturwert abweicht.

Durch die stöchiometrische Zugabe von Iod können verschiedene Strukturen nachgewiesen werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Strukturen sich je nach Mischungsverhältnis unterscheiden. So kann für Ferroceniumtriiodid eine rhomboedrische Struktur gefunden werden, deren Analyse neben den strukturellen Parametern auch die thermischen Fluktuationen, als Debye-Waller-Faktoren berücksichtigt und durch Neutronenstreuung und Literaturergebnisse bestätigt werden. Durch das eingebrachte Iod werden die thermischen Eigenschaften dahingehend verändert, dass kein Phasenübergang bei $T<164\text{ K}$ wie bei reinem Ferrocen gefunden werden kann. Jedoch zeigt sich bei einer Temperatur von $T>337\text{ K}$ ein Signal, das der Sublimation von überschüssigem Ferrocen zugeordnet werden kann. Die energetisch stabilste Konfiguration ist Ferroceniumtriiodid, das von Mischungen mit einem erhöhten Ferrocenanteil angestrebt wird. Ein Vertreter dieser Spezies ist Ferroceniodid, welches eine monokline Struktur besitzt und die thermischen Eigenschaften ebenfalls oberhalb von $T=337\text{ K}$ eine wesentlich stärker ausgeprägte thermische Aktivität zeigen als FcI_3 . Eine Analyse der Peakflächen zeigt, dass es sich dabei um den überschüssigen Anteil Ferrocen handelt, um den Kristall in die energetisch optimale FcI_3 Konfiguration zu bringen.

Durch die Zugabe von magic blue kann kein Mischkristall erzeugt werden und es entsteht eine Mischung von zwei Kristallstrukturen, deren Unterschied lediglich in kleineren Details der Diffraktogramme zu erkennen sind, die ein Indiz für die strukturelle Änderung durch die Oxidationsreaktion sind. Durch Magnetometrie-messungen wird später gezeigt, dass die beiden Teilkristalle eine Reaktion durchgeführt haben und der Eisenkomplex des Ferrocens oxidiert wurde.



8 Struktur in VFc und VFc-Polymeren

Nachdem in vorherigen Kapitel die Struktur und thermischen Eigenschaften von kristallinen Ferrocen-systemen vorgestellt wurden, sollen im nun folgenden Abschnitt die Polymere im Fokus der Betrachtung stehen. Zu Beginn werden die Homopolymere des Vinylferrocens und Vinylpyridins untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Weitwinkelstreuung liegt, da diese Ergebnisse als Grundlage der Beschreibung der Diblock Copolymere, dieser beiden Komponenten, dienen, die im Anschluss betrachtet werden.

8.1 Vinylferrocen

Um den Weg zu einem Polymer zu ermöglichen wird, wie eingangs erwähnt, das Ferrocen um eine Vinylgruppe zu Vinylferrocen $C_{12}H_{12}Fe$ erweitert, die als Hauptstrang der Polymerkette fungiert. Die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Vinylferrocengruppe sollen in diesem Abschnitt untersucht werden. Dabei wird zusätzlich der Einfluss der Oxidation auf die Struktur untersucht. Dazu wurde Vinylferrocen nach den bereits in Kapitel 7.2 beschriebenen Verfahren, sowohl mit Iod als auch mit magic blue oxidiert. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme in Abbildung 8.1 zeigen für Vinylferrocen eine kristalline Struktur, die mittels Monte-Carlo-Analyse nach McMaille^[70] in EXPO 2014 ermittelt wurde, und anschließender Verfeinerung nach Rietveld, eine monokline Struktur mit einer Einheitszelle von $a=15,11 \text{ \AA}$, $b=9,36 \text{ \AA}$, $c=12,2 \text{ \AA}$ und $\beta=101,87^\circ$ ergibt, die ein Volumen von $V=1437,2 \text{ \AA}^3$ ausfüllt. Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass die geringe Statistik der Probe zu mehrdeutigen Ergebnissen führt.

Die Oxidation wurde durch Lösen des Vinylferrocens und des Oxidationspartners in Dichlormethan und anschließendes Abdampfen des Lösemittels durchgeführt. Eine Kristallisation der oxidierten Vinylferrocene, während des Abdampfprozesses konnte nicht festgestellt werden und kann für höhere Temperaturen und längere Zeitskalen nicht ausgeschlossen werden. Nach der Oxidation kann für keine der beiden Proben eine kristalline Struktur festgestellt werden. Eine Analyse des amorphen Halos mittels Lorentz-kurve ergibt ein Peakmaximum bei $q=1,37 \text{ \AA}^{-1}$, was nach $d = \frac{2\pi}{q}$ einen mittleren Streuzentrenabstand von $d=4,59 \text{ \AA}$ ergibt. Durch die Oxidation und die dadurch eingebrachten Moleküle kann, anders als beim reinen Ferrocen keine kristalline Struktur ausgebildet werden und es bleibt eine amorphe Struktur.

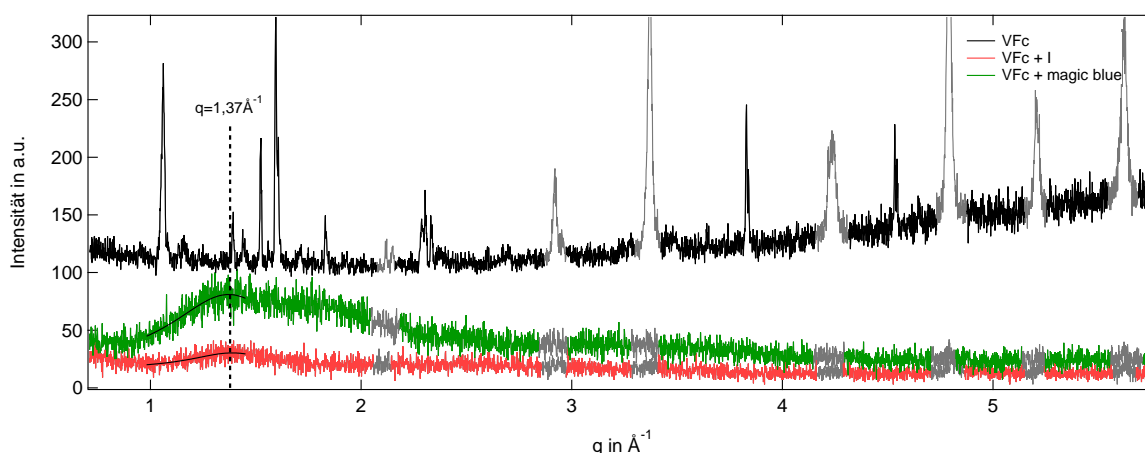


Abbildung 8.1.: Diffraktogramm von Vinylferrocen in unoxidiertem und mit zwei unterschiedlichen Oxidationsmitteln oxidiertem Zustand. Die amorphen Streubeiträge der oxidierten Kurve wurden mittels Lorentzfunktion parametrisiert und das Peakmaximum markiert. Die Streubeiträge des Probenhalters wurden grau markiert.

Die kalorimetrische Untersuchung des Vinylferrocen Monomers zeigt einen Schmelzpunkt bei $T=327\text{ K}$ wie er in der Literatur von Geroge *et al.* berichtet wurde^[50]. Die dabei ermittelte latente Wärme liegt bei $\Delta H=0,76\text{ kJ mol}^{-1}$ für eine Kühlrate von 20 K min^{-1} , wie in Abbildung 8.2 durch die markierte Flächen gezeigt wird. Durch Zugabe von Iod wird keine kristalline Struktur ausgebildet und es zeigt sich im gemessenen Temperaturbereich keine Änderung der Enthalpie. Diese Beobachtung führt zu dem Ergebnis, dass durch die Zugabe von Iod das Ausbilden einer kristallinen Struktur verhindert wird, wie das Diffraktogramm von VFcI bereits bestätigt.

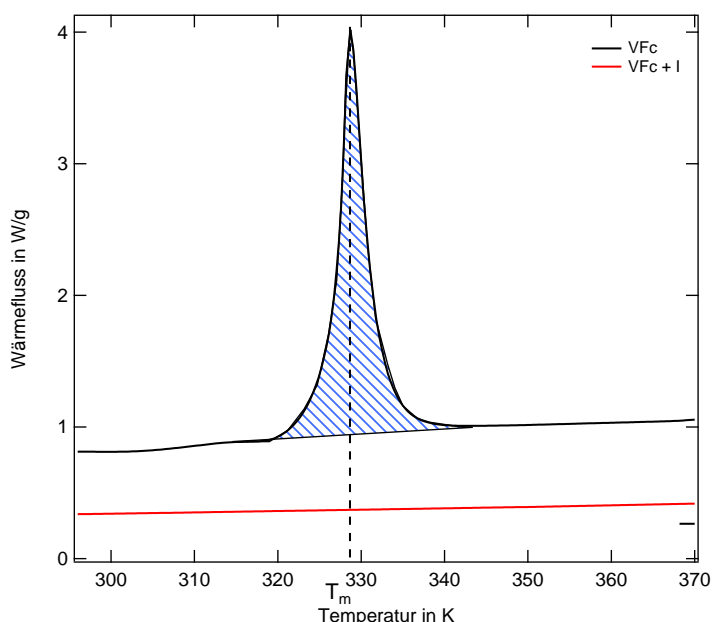


Abbildung 8.2.: DSC Heizkurve für Vinylferrocen und VFcI für eine Heizrate von 20 K min^{-1} . Die Enthalpieänderungen durch Aufschmelzen des Vinylferrocens sind durch den schraffierten Bereich gekennzeichnet.

Die Untersuchung von VFc zeigt bereits für das Monomer einen Verlust der strukturellen Ordnung durch Zugabe des Oxidationsmittels. Die dadurch ausgeprägten amorphen Peaks beschreiben die Nahordnung innerhalb des Vinylferrocens, die Position des Peaks kann daher als Grundlage für die Analyse der Polymere verwendet werden.

8.2 Homopolymere

Die hier gezeigten Homopolymere wurden in verschiedenen Kettenlängen hergestellt und charakterisiert, wie in Tabelle 8.1 zusammengefasst ist. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 8.3 für alle

Tabelle 8.1.: Übersicht über die vermessenen Homopolymere Poly(2-Vinylpyridin) und Poly(Vinyl-Ferrocene).

Name	Abkürzung	$M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	PDI
Poly(2-Vinylpyridin)	P2VP	300000	1.03
		49000	1.04
		52130	1.05
Poly(Vinyl-Ferrocene)	PVFc	10000	1.35

vermessenen Homopolymere dargestellt. Alle gezeigten Kurven zeigen keine kristalline Ordnung und sind daher auf den Bereich des amorphen Maximums beschränkt. Zur genauen Bestimmung des jeweiligen Maximums wurde eine Lorentzfunktion angepasst, wie sie in Gleichung 5.41 beschrieben wurde. Für Poly(vinylferrocen) zeigt sich ein Maximum bei $q = 1,14\text{ \AA}^{-1}$ was einem mittleren Abstand von d_{PVFc}

= 5,58 Å entspricht, und dem in der Literatur gezeigten Werten vom Mao *et al.* für PVFc gleicht^[78]. Für die Reihe der Vinylpyridine wurden mehrere Diffraktogramme aufgenommen, die alle zwei Nahordnungspeaks besitzen. Der erste Peak ergibt einen Abstand von $d_2 = 8,05 \text{ Å}$, während der zweite Peak mit steigendem Molekulargewicht zu kleineren q -Werten wandert und dadurch einen Abstand von $d_1 = 4,49 \text{ Å}$ bis $4,65 \text{ Å}$ beschreibt. Mit steigendem Molekulargewicht scheint die Position des Peaks zu größeren Abständen hin zu verschieben. Als Ursache für diese Verschiebung werden die gegenläufigen Kraft der Minimierung der freien Energie gegen die Entropie des Systems vermutet. Die Messergebnisse des P2VP von Natta *et al.* ^[26,92] konnten für die vorliegenden Homopolymere bestätigt und reproduziert werden, wobei in der Literatur keine Reihen mit unterschiedlichen Molekulargewichten vermessen wurden. Für das PVFc kann der Peak bei $q = 1,14 \text{ Å}^{-1}$ einem Fe-Fe-Abstand der Eisenzentren zweier Ferrocen-

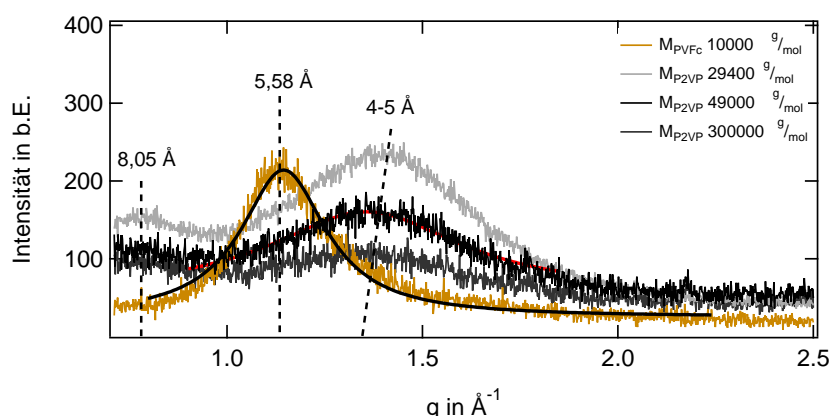


Abbildung 8.3.: Diffraktogramme der Homopolymere von P2VP und PVFc für verschiedene Kettenlängen wie in Tabelle 8.1 gezeigt. Die Peaks der amorphen Nahordnung sind für die einzelnen Messsignale markiert und der zugehörige mittlere Abstand ist angegeben.

komplexe zugeordnet werden, welcher bei $d = 6 \text{ Å}$ liegt, wie Swarup *et al.* berichten^[125]. Die Ursache der Abweichung kann durch eine horizontale Divergenz und die damit verbundene Verschiebung entlang der x -Achse erklärt werden. Für P2VP wurden mehrere Polymerlängen untersucht, was zu einer Verschiebung des Peaks führen kann, aufgrund der geringen Probenmenge und der dadurch hervorgerufenen horizontalen Divergenz, wie in Abschnitt 5.3.1 erläutert, wird die mittlere Position des Peaks bei $q = 1,42 \text{ Å}^{-1}$ verwendet, die einem Abstand von $d = 4,42 \text{ Å}$ entspricht. Die Distanz zwischen zwei Pyridingruppen entspricht diesem Abstand^[92].

8.3 Diblock copolymer

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Daten der Homopolymere werden nun miteinander kombiniert, um die Diblock Copolymere zu beschreiben. Im Fall einer Mikrophasenseparation werden beide Teilblöcke keinen Einfluss aufeinander haben und das Diffraktogramm des Block Copolymers kann durch Addition der Homopolymersignale beschrieben werden. Dazu werden die Daten der Diffraktogramme mittels Lorentzkurven analysiert und die Parameter der Homopolymere als Grundlagen einer Modellfunktion verwendet, mit der die Copolymer Diffraktogramme beschrieben werden. In Abbildung 8.4 sind die aufgenommenen Copolymer-Diffraktogramme inklusive der Diffraktogramme der Homopolymere gezeigt. Aufgrund der starken Variation des Probenvolumens und des geringen Signals des vermessenen Pulvers wird die Amplitude keiner absoluten Analyse unterzogen. Die Positionen der jeweiligen Maxima sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Für die vermessenen Diblock Copolymere zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der amorphen Peaks. Mittels Lorentzfunktion können zwei Beiträge ermittelt werden. Die Polymere mit längerem Poly(vinylferrocen) Block können als eine Gruppe zusammengefasst werden. Der erste Peak bei $q_{PVFc} = 1,18 \text{ Å}^{-1}$ beschreibt einen Abstand von $d_{PVFc} = 5,46 \text{ Å}$, das dem Abstand der Fe-Fe Abstand im

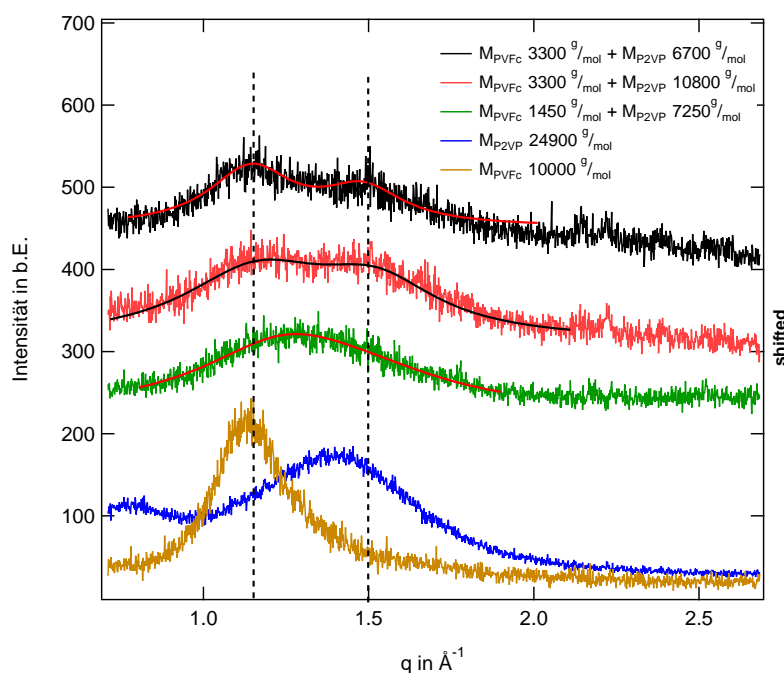


Abbildung 8.4.: Diffraktogramm der PVFc-P2VP Diblock Copolymere und der zugehörigen Homopolymere. Die Kurven wurden zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben. Die eingezeichneten Funktionen wurden mittels Addition von Lorentzfunktionen parametrisiert.

Polyvinylferrocen ($d=6\text{ Å}$) entspricht^[125]. Der zweite Peak liegt bei $q_{\text{P2VP}}=1,50\text{ Å}^{-1}$ bzw. $d_{\text{P2VP}}=5,46\text{ Å}$ und liegt etwas oberhalb des zu erwartenden Peaks für das P2VP Homopolymer. Die zweite Gruppe der Diblock Copolymere besitzt eine kürzere PVFc-Kette ($M_{\text{PVFc}}=1450\text{ g mol}^{-1}$) und eine P2VP-Länge von $M_{\text{P2VP}}=7250\text{ g mol}^{-1}$. Die Positionen der Kurvenmaxima sind für den PVFc-Block oberhalb der ersten Gruppe ($q_1=1,25\text{ Å}^{-1}$). Die kürzere PVFc-Blocklänge zeigt einen kleineren Abstand ($d_{\text{PVFc}}=5,02\text{ Å}$), was auf eine veränderte Nahordnung zurückzuführen ist. Die Ursache dieser Verschiebung liegt in der Korrelation der beitragenden Streuzentren, da die Minimierung der freien Energie gegen die Entropie der Gesamtkette durch den zweiten Teilblock beeinflusst wird und Korrelationsfunktion schneller abfällt als beim Homopolymer. Der Beitrag des P2VP-Blocks ist nur schwach bei $q_{\text{P2VP}}=1,50\text{ Å}^{-1}$ zu erkennen, liegt damit jedoch im Mittel der anderen Gruppe. Zur besseren Darstellung sind die Positionen und Halbwertsbreiten der Lorentzfunktion für die jeweiligen Intensitätsmaxima in Abbildung 8.5 gegen die zugehörigen Blocklängen aufgetragen. Wie bereits beschrieben zeigen die Diblock Copolymere ein ähnliches Verhalten für alle P2VP Blöcke. Wohingegen die PVFc-Blocklängen eine Variation mit der Kettenlänge zeigen. Die Halbwertsbreiten zeigen für die Diblock Copolymere und die Homopolymere deutliche Unterschiede. Die Halbwertsbreite der einzelnen Blöcke der Diblock Copolymere weisen eine Halbwertsbreite von $\Delta q_{\text{PVFc}}=0,45\text{ Å}^{-1}$ für Poly(vinylferrocene) und $\Delta q_{\text{P2VP}}=0,45\text{ Å}^{-1}$ für Poly(2-Vinylpyridin) auf. Für die Messreihe der Homopolymere verringert sich die mittlere Halbwertsbreite auf $\Delta q_{\text{PVFc}}=0,03\text{ Å}^{-1}$ bzw. $\Delta q_{\text{P2VP}}=0,11\text{ Å}^{-1}$. Die Modellierung der Streukurven der Diblock Copolymere aus den Streupeaks der Homopolymer bestätigt die Vermutung der mikrophasenseparierten Domänen.

8.3.1 Oxidation

Alle bisher betrachteten Block Copolymere wurden im unoxidierten Zustand untersucht. Die folgenden Messdaten wurden an teiloxidierten Polymeren durchgeführt. Das hierbei verwendete Oxidationsmittel ist magic blue. Die Diblock Copolymere wurden in Dichlormethan gelöst und mittels stöchiometrischer Mischung oxidiert. Im Anschluss wurde das Lösemittel verdampft. Die erhaltene Substanz ist eine oran-

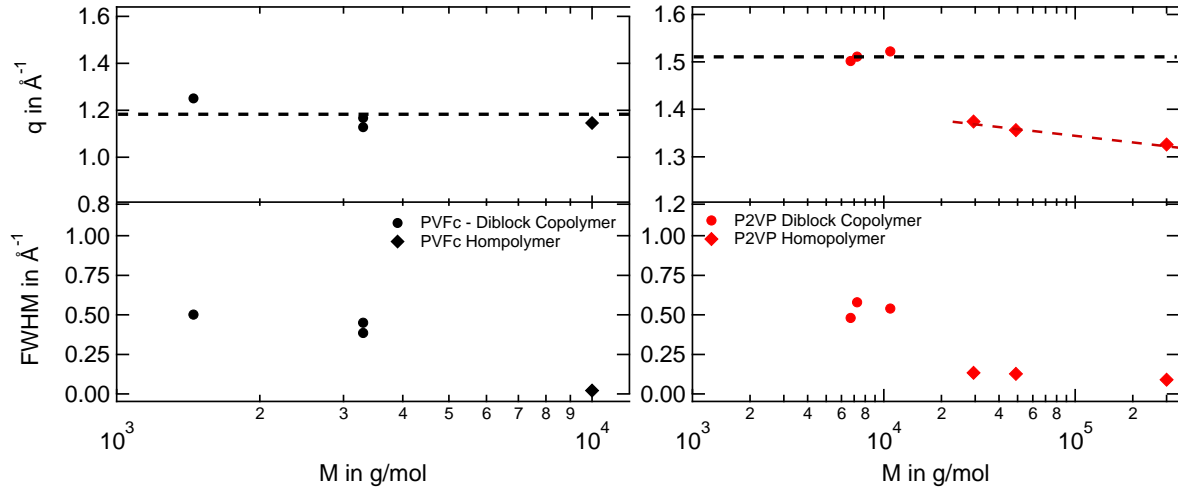


Abbildung 8.5.: Auftragung der Maximapositionen und Halbwertsbreiten der Lorentzfunktion gegen die Teilblocklänge des zugehörigen Polymers. Im oberen Teil des Graphen sind die Maximapositionen der Diblock Copolymere als Kreise aufgetragen und die Homopolymere als Quadrate dargestellt. Im unteren Teil werden die Halbwertsbreiten der Diblock Copolymere und der Homopolymere gezeigt.

ge/grüne Schicht, die sich zu einem feinen Pulver mörsern lässt. Die so erhaltenen Pulver wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Wie bereits bei den unoxidierten Polymeren zeigt sich keine strukturelle Ordnung, die zu Bragg-Peaks führt. Es kann lediglich ein Nahordnungspeak gefunden werden, der den einzelnen Bestandteilen der Blöcke zugeordnet werden kann. Eine Übersicht der vermessenen Mischungen ist in Tabelle 8.2 aufgelistet, während die zugehörigen Daten in Abbildung 8.6 gezeigt werden. Die analysierten Daten mit einer Poly(vinylferrocen)-Kettenlänge von $M_{\text{mol}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ zeigen

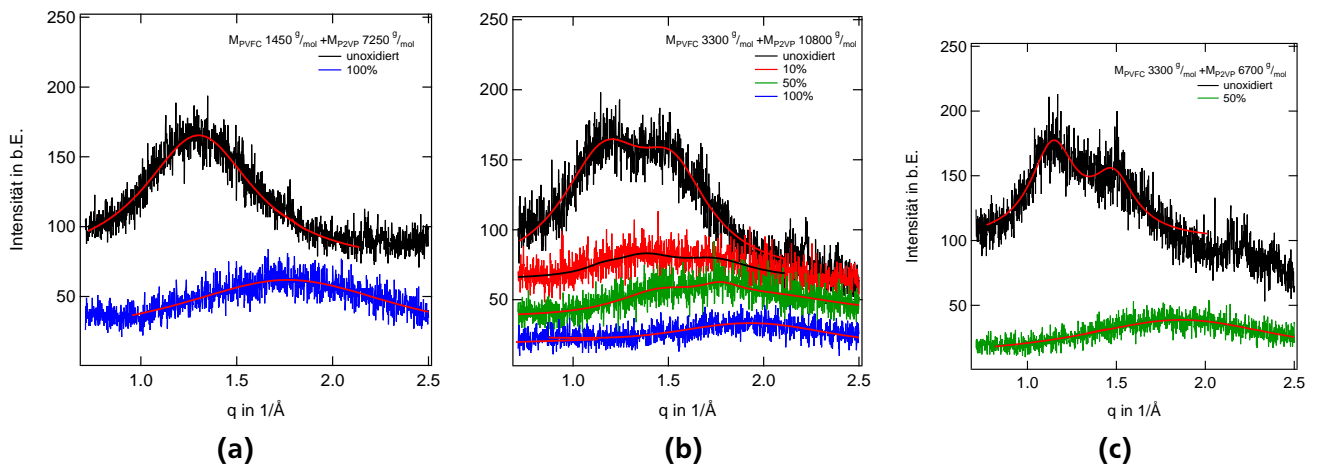


Abbildung 8.6.: Diffraktogramm der Diblock Copolymere PVfc-P2VP mit unterschiedlichen Oxydationsverhältnissen. Die eingezeichneten Daten werden durch ein Kombination von Lorentzfunktionen beschrieben. Die Kurven wurden inklusive der zugehörigen Fitfunktion zur Verdeutlichung entlang der y-Achse verschoben.

ein verschwinden des Maximums von Vinylpyridin und Vinylferrocens, wie Abbildung 8.7 zeigt. Die unoxidierten Proben zeigen für alle Datensätze eine PVFc-Struktur die ein Maximum bei $1,18 \text{ Å}^{-1}$ hat. Durch Hinzufügen von Magic Blue wird dieser Peak vollständig unterdrückt und ein Peak bei $q_{\text{magic blue}} = 1,83 \text{ Å}^{-1}$ erscheint und gewinnt mit steigendem Oxidationsgrad mehr Fläche. Zeitgleich sinkt der Flächenanteil des Poly(2-Vinylpyridins) ab und ist für eine vollständig oxidierte Probe nicht mehr analysierbar. Das kurzkettige PVFc-P2VP System ($M_{\text{mol}} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$) zeigt ein ähnliches Verhalten, was aufgrund der geringeren Messdatendichte jedoch nicht vollständig bestätigt werden kann.

Tabelle 8.2.: Übersicht der vermessenen PVFc-P2VP Diblock Copolymere und deren Oxidationsgrad. Im weiteren sind die Positionen der Maxima nach ihrem vermutetem Ursprung sortiert angegeben.

M_{PVFc} in g mol^{-1}	M_{P2VP} in g mol^{-1}	Oxidation in %	Peakposition P2VP	in \AA^{-1} PVFc	magic blue
3300	6700	0	1,50	1,13	
3300	6700	50			1,87
3300	10800	0	1,52	1,16	
3300	10800	10	1,35		1,76
3300	10800	50	1,44		1,83
3300	10800	100			1,94
1450	7250	0	1,52	1,25	
1450	7250	100			1,77

Die Position der Maxima liegt für alle gezeigten Messungen innerhalb gewisser Schwankungen auf den Werten des unoxidierten PVFc-P2VP. Die Ursache für das Verschwinden der Peaks kann in der Struktur des magic blue gefunden werden, da das verwendete Oxidationsmittel eine sehr elektronenhaltige Struktur aufweist ist eine Streuung wahrscheinlicher und wird die Amplitude der Streubeiträge dominieren. Lediglich bei sehr geringen Konzentrationen kann ein weiterer Streubeitrag des P2VP erkannt werden. Die untersuchten PVFc-P2VP Polymere zeigen eine Mikrophasenseparation, die durch Oxidati-

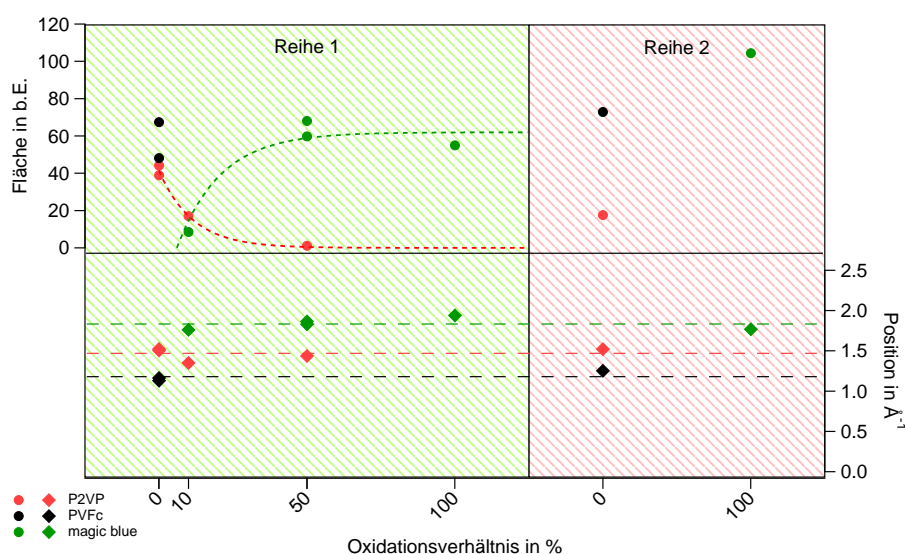


Abbildung 8.7.: Peakflächen (● ● ●) und Positionen (◆ ◆ ◆) der Nahordnungspeaks der Diffraktogramme an unoxidiertem und oxidiertem Poly(vinylferrocen)-b-Poly(2-Vinylpyridin). Reihe 1 hat eine PVFc-Blocklänge von $M_{\text{mol}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ und Reihe 2 $M_{\text{mol}} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$. Im oberen Teil der Grafik sind die Flächen der jeweiligen Lorentzfunktion angegeben und im unteren sind die Positionen des Funktionsmaximums eingetragen. Die Linien sind als Hilfslinie eingezeichnet, entsprechen im Fall der Positionen jedoch den ermittelten Mittelwerten der Daten.

on mit magic blue keine Veränderung zeigt. Die gemessenen amorphen Peaks sind an den Positionen der Homopolymere zu finden. Durch Zugabe des Oxidationsmittels kann keine Veränderung der Position beobachtet werden. Durch die Größe des Moleküls und die Streueigenschaften des magic blue werden die amorphen Peaks des PVFc soweit reduziert, dass diese im Untergrund der Messung verschwinden. Die Position des P2VP-Peaks bleibt über alle vermessenen Oxidationsstufen erhalten und ist ein Indiz für die Erhaltung der Mikrophasenseparation nach der Oxidation mit magic blue.

8.4 PS-b-PI-g-PVFc

Eine interessante mikrophasenseparierte Struktur ist eine lamellare Konformation von Polystyrol und Polyisopren, die bei einem Blocklängenverhältnis von 1,7:1 zu erwarten ist. Mit dieser Überstruktur kann nun innerhalb der Domäne aus Polyisopren ein Poly(Vinylferrocen) grafted werden, dass sich durch eine weitere Mikrophasenseparation zu einer geordneten Struktur ausbildet. Durch Strukturuntersuchungen mittels AFM und Röntgenkleinwinkelstreuung konnte die lamellare Überstruktur bestätigt werden. Die Struktur innerhalb Polyisopren Domäne zeigte amorphe Domänen, die sich mikrophasensepariert haben. Bei weiteren Untersuchungen an dem Polystyrol-g-Poly(Vinylferrocen) konnten die bereits beobachteten amorphen Domänen ebenfalls nachgewiesen werden. Für genauere Informationen sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung von *Rüttiger et al.* verwiesen^[119].

8.5 Zusammenfassung

Für das Vinylferrocen wurde eine monokline Struktur festgestellt, die sich nach der Zugabe von Oxidationsmitteln nicht mehr nachweisen lässt und lediglich amorphe Signale gemessen werden. Der thermische Übergang liegt reproduzierbar bei $T=328\text{ K}$ und beschreibt ein Schmelzen des reinen Vinylferrocens. Wie bei Ferrocen, wird dieses Verhalten durch Iod unterdrückt. Die Untersuchung von verschiedenen Homopolymeren mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung ergibt für die Polyvinylferrocene einen amorphen Streupeak der mit den Literaturwerten in Einklang steht. Für 2-Vinylpyridin konnte neben den zwei bekannten Peaks der amorphen Struktur, eine Abhängigkeit des Eisen - Eisen Abstands von der Kettenlänge gefunden werden. Die untersuchten Diblock Copolymere zeigen ebenfalls mehrere amorphe Peaks, die sich dem jeweiligen Teilblock der Komponente zuordnen lassen. Durch Zugabe des Oxidationsmittels werden die amorphen Peaks durch das Streuvermögen des Oxidationsmittels unterdrückt und es entsteht für geringe Oxidationsverhältnisse eine Überlagerung mehrerer Peaks und für eine vollständige Oxidation verschwinden die Streubeiträge des Diblock Copolymeren. Aufgrund der gleichbleibenden Peakpositionen über alle betrachtete Oxidationsverhältnisse kann eine Änderung der lokalen Ordnung durch magic blue nicht festgestellt werden. Durch die Mikrophasenseparation in einer Lamelle der PS-b-PI-g-PVFc Polymere, kann keine periodische Anordnung der PVFc-Ketten erzeugt werden, da die gemessenen Strukturen eine lamellare Überstruktur aus Polystyrol und Polyisopren zeigen, jedoch die Seitengruppe des PVFc an den Polyisoprenketten unregelmäßige Domänen bilden.



9 Diblock Copolymere an der flüssig/Gas Grenzfläche

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen von amphiphilen Diblock Copolymeren an der flüssig/Gas Grenzfläche vorgestellt. Durch die Langmuirtechnik ist es möglich, das Verhalten eines Films an der Grenzfläche direkt zu beeinflussen und die Änderungen mittels Röntgenreflektometrie verfolgen zu können. Zunächst werden die Eigenschaften der Subphase in einem Kapitel über Wasser zusammengefasst. Im Anschluss werden die Charakteristika entlang der Langmuir-Isothermen untersucht und mittels Röntgenreflektometrie um eine Analyse entlang der z-Achse vertieft. Dabei wird die Differenz in der Elektronendichte innerhalb der Polymerblöcke ausgenutzt, da durch die Vorzugsorientierung der Diblock Copolymere senkrecht zur Grenzfläche zwei Bereiche mit unterschiedlicher Elektronendichte gibt, deren Dichte mit steigendem Oberflächendruck zunimmt. Dabei werden hier nur in-situ Messungen präsentiert, da die ex-situ Messungen auf Siliziumwafern zu einem späteren Zeitpunkt präsentiert werden.

9.1 Probenpräparation

Die Proben werden in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$ gelöst und auf der Wasseroberfläche aufgetropft. Ein geringer Siedepunkt und geringe Oberflächenspannung von Chloroform erleichtern die Ausbreitung der Moleküle auf der Oberfläche des Millipor Wassers (spezifischer Widerstand = $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Um das vollständige Verdunsten des Lösemittels zu gewährleisten wurden die Messungen frühestens 10 Minuten nach Aufbringen auf die Wasseroberfläche gestartet. Die Temperatur der Experimente entspricht der klimakontrollierten Raumtemperatur die im Mittel bei $T=19^\circ\text{C}$ liegt. Um eine Vergleichbarkeit der Kompressionsisothermen zu gewährleisten wurden die Barrieren mit einer Geschwindigkeit von 3 mm min^{-1} komprimiert, andere Geschwindigkeiten sind gesondert gekennzeichnet. Dieser Wert wurde empirisch ermittelt, um das Auftreten möglicher Artefakte zu minimieren. Wird eine Monolage auf eine Wasseroberfläche aufgebracht, so strebt sie einen Gleichgewichtszustand an. Durch die Kompression, wie sie beim Aufnehmen einer Isothermen durchgeführt wird, entsteht ein Ungleichgewicht, das zu einer Veränderung der Messkurve führen kann. Bei einer zu großen Kompressionsgeschwindigkeit wird die Monolage so stark aus der Gleichgewichtslage bewegt, dass die gemessene Isotherme nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht. Wird die Geschwindigkeit zu gering gewählt, ist der die Verdunstung der Subphase ein Hindernis oder die etwaige zeitliche Dynamik der Monolage, wie bsp. Kristallisationsprozesse.

9.2 Charakteristika der Subphase

Die physikalischen Eigenschaften von Wasser unterscheiden sich häufig von denen anderer Flüssigkeiten. Die Ursache dieses Phänomens liegt in der polaren Molekülstruktur und der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dadurch liegt Wasser bei Raumtemperatur flüssig vor und nicht wie andere Moleküle vergleichbarer Größe gasförmig. Durch die Wasserstoffbrückenbindung besitzt Wasser zudem eine sehr hohe Oberflächenspannung und ist optimal als Subphase für alle Experimente an amphiphilen Monolagen geeignet. In einem abgeschlossenen Gefäß bildet sich ein Gleichgewicht von Verdunstung und Kondensation zwischen der Flüssigkeit und der Atmosphäre, die beinhaltende Grenzfläche ist seit langer Zeit Gegenstand vieler Forschungen. Die ersten Untersuchungen mittels Röntgenreflektometrie wurden von *Braslau et al.* im Jahre 1985 durchgeführt^[18]. Das Interesse für diese Arbeit liegt

in der effektiven Rauigkeit der Wasseroberfläche, da der direkte Einfluss auf die aufliegende Monolage offensichtlich ist. Das verwendete Wasser wurde aus einer UV Filteranlage *Direct-Q 3 UV* der Firma Millipore gewonnen [82].

Die theoretische Rauigkeit kann nach Gleichung 5.86 bestimmt werden. Die Ursache dieser Rauigkeit ist auf die Kapillarwellen zurückzuführen und liegt bei $\sigma = 3,19 \text{ \AA}$, wobei die bekannten Größen Temperatur $T = 290 \text{ K}$, Oberflächenspannung $\gamma = 72,8 \text{ mN m}^{-1}$ und Molekylradius $r_m = 1,93 \text{ \AA}$ eingesetzt wurden. Bedingt durch kleinere Strahldivergenzen können Rauigkeiten gemessen werden [19] die unterhalb dieses Wertes liegen. Abbildung 9.1 zeigt eine Übersicht über die gemessenen Rauigkeiten einer Wasseroberfläche mittels Röntgenreflektometrie. Der theoretisch zu erwartende Wert ist als Linie eingezeichnet.

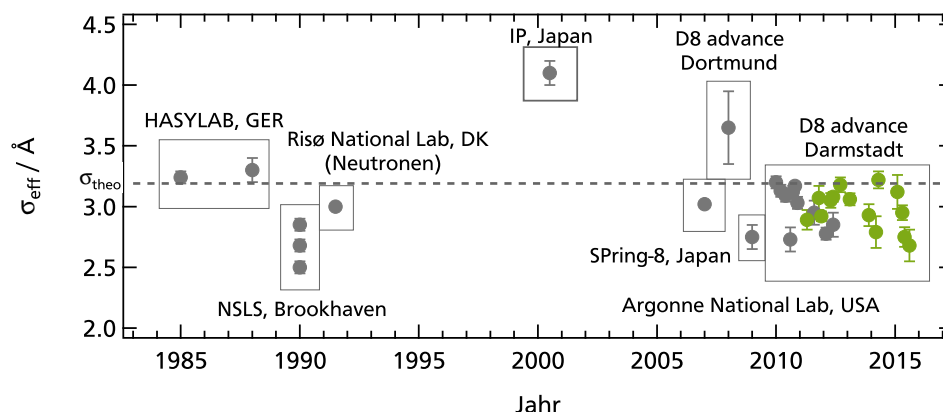


Abbildung 9.1.: Zeitliche Übersicht über die gemessenen effektiven Rauigkeiten von Wasseroberflächen an verschiedenen Standorten. Die Daten die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden sind farbig markiert (●). Die eingezeichnete Linie beschreibt den theoretische errechneten Wert nach Gleichung 5.86.

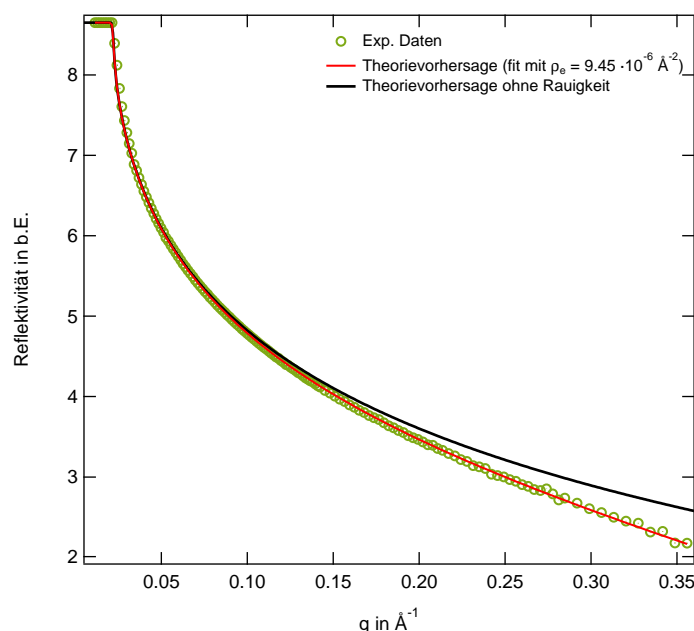


Abbildung 9.2.: Die Datenpunkte (○) wurden für eine Wasseroberfläche aufgenommen. Die Modellierung (rot) erfolgte mittels der Streulängendichte für Wasser ($\rho_e = 9,45 \text{ \AA}^{-1}$) nach Gleichung 5.99. Die einzigen freien Parameter sind die Amplitude der Reflexion im Bereich der Totalreflexion und die Rauigkeit ($\sigma = 2,8 \text{ \AA}$), die im Falle der schwarzen Kurve ebenfalls auf 0 fixiert wurde.

9.2.1 Exemplarische Auswertung einer Kompressionsisothermen

Eine quantitative Auswertung einer Kompressionsisothermen kann nur erfolgen, wenn die einzelnen Bereiche der Kompression voneinander getrennt werden können. Dabei können zwei Wege beschritten werden. Die klassische Herangehensweise teilt die Bereiche anhand ihrer Kurvenform in die Phasen gasförmig, expandiert und kondensiert ein. Eine alternative Formulierung ohne das Modell der Phasenübergänge, ist die Betrachtung nach der Oberflächenkonzentration. Der Bereich geringster Konzentration wird dabei als *verdünntes Regime* bezeichnet, da dort keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen stattfinden.

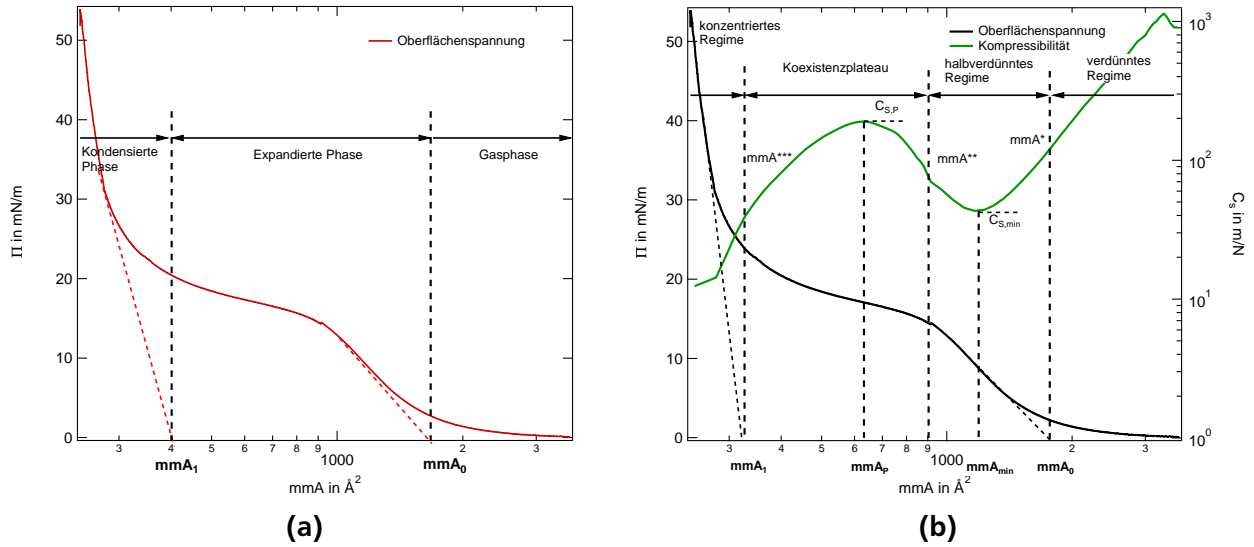


Abbildung 9.3.: a) Kompressionsisotherme von PVFc-P2VP. Der Oberflächendruck ist gegen die mean molecular Area (mma) pro Molekül Polymer aufgetragen. Die Linien markieren den Bereich, bei dem die Phasenübergänge von der gasartigen in die expandierte mma_0 bzw. expandierte in die kondensierte Phase mma_1 definiert werden. Links sind die Phasengrenzen nach der klassischen Methode markiert und die zugehörige Überlappkonzentrationen mma_0 und mma_1 . b) Im Rechten Bild sind die unterschiedlichen Phasen anhand der Kompressionsisothermen aufgetragen und die zugehörigen Phasenübergangspunkte mma^* , mma^{**} und mma^{***} gekennzeichnet. Das Minimum $C_{s,min}$ bezeichnet den Punkt maximaler Kompressibilität der Monolage.

Bei der klassischen Betrachtung wird der erste deutliche Anstieg des Oberflächendrucks linear extrapoliert ($\Pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$), wie es in Abbildung 9.3a durch die gestrichelte Linie (rechts) gezeigt wird. Dieser Punkt bezeichnet die Fläche der Überlappkonzentration mma_0 in den *halbverdünnten Bereich*, wo die ersten Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auftreten. Die zugehörige Fläche $mma_0 = 1/\Gamma_0$ beschreibt die mittlere Fläche die ein Molekül einnimmt ohne mit den anderen zu überlappen. Bei weiterer Kompression gibt es eine weitere Überlappkonzentration mma_1 in die kondensierte Phase, ab der die Moleküle stark wechselwirken und man von einem *konzentrierten Regime* spricht.

Die Definition der Oberflächenkonzentration erfolgt ebenfalls in Bereichen die durch die isotherme Kompressibilität C_s bestimmt werden. Diese lässt sich durch Gleichung 3.3 direkt aus dem Verlauf des Oberflächendrucks bestimmen:

$$C_s = \frac{1}{mma} \left(\frac{\partial mma}{\partial \Pi} \right)_T \quad (9.1)$$

Die Unterteilung der einzelnen Bereiche erfolgt dann anhand der Wendepunkte der Kompressibilität. Die Kompressibilität ist in Abbildung 9.3b gezeigt. Der erste Wendepunkt von C_s liegt bei $mma^* \approx mma_0$ und markiert die Überlappkonzentration analog zur vorher gezeigten Beschreibung mittels Regimen. Die Isotherme durchläuft ein Minimum bei $C_{s,min}$ bzw. mma_{min} was die maximale Kompression des

Films anzeigt. Der nächste Wendepunkt liegt bei mmA^{**} und markiert das Ende des halbverdünnten Regimes. Steigt die Kompressibilität wieder an, so wird die Monolage in die dritte Dimension expandiert d.h. die Ketten verändern ihre flache *pancake* Form auf der Oberfläche und tauchen in die flüssige Subphase ein um eine pilzartige, auch *mushroom* Struktur genannte, Form anzunehmen. Dieser Bereich wird vom dritten Wendepunkt bei mmA^{***} beschränkt und wird als Koexistenzplateau bezeichnet. Das dabei gemessene Maximum bei $C_{S,P}$ beschreibt das elastische Verhalten der Monolage und zeigt eine Abhängigkeit von dem Molekulargewicht. Die Flächen unterhalb des dritten Wendepunktes wird als komprimiertes Regime bezeichnet und zeichnet sich durch einen starken Anstieg des Oberflächendrucks aus, der sich in der Kompressibilität als negative Steigung darstellt. Ein direkter Vergleich der beiden Analyseverfahren zeigt, dass beide Methoden zur Abgrenzung der Regime zu ähnlichen Ergebnissen führen. Die Grenzen des gasartigen und des verdünnten Regimes zeigen ähnliche Grenzen, wie auch die Grenzen des expandierten und halbverdünnten Regimes. Im Falle von sehr weichen Übergängen können die Grenzen schwerer zu definieren sein als bei harten Übergängen die sich durch Abknicken der Kurve zeigen. Daher werden in der folgenden Auswertung immer beide Wege vergleichend analysiert und dargestellt. Zur detaillierten Untersuchung der Monolagen werden an verschiedenen Punkten der Kompressionsisothermen Reflektometriemessungen durchgeführt, siehe Abbildung 9.4. Dadurch ist es möglich die Struktur senkrecht zur Grenzfläche in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung Π zu untersuchen. Dazu wird bei ausreichendem Oberflächendruck das nebenstehend abgebildete Modell verwendet, bei dem die Subphase aus Wasser und darüber die hydrophile Kette gefolgt von der hydrophoben Kette modelliert werden. Ist der Druck zu gering, so können die einzelnen Schichten nicht voneinander getrennt werden und es wird eine Einzelschicht betrachtet, bei der eine mittlere Elektronendichte beider Polymere angenommen wird, die auf einer Subphase aus Wasser ruht.

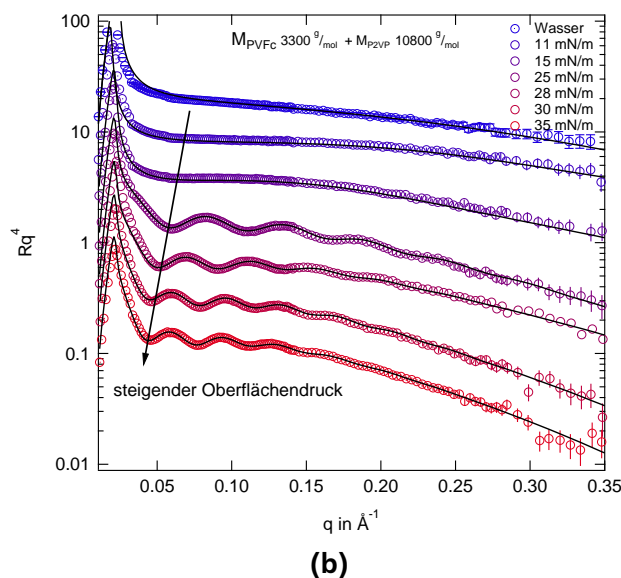
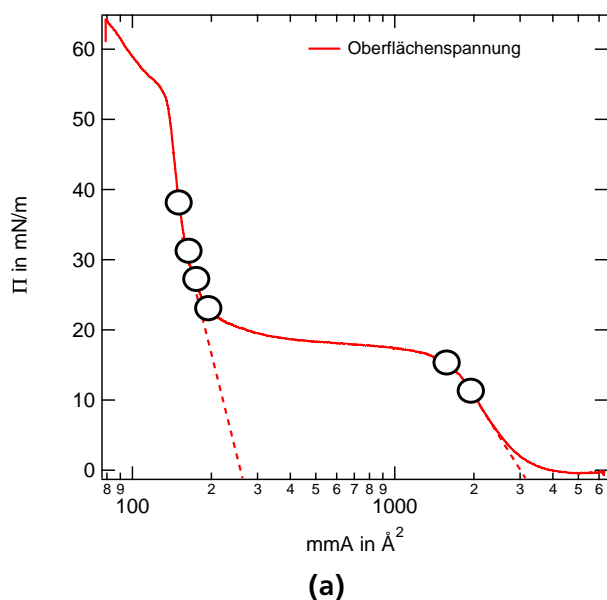
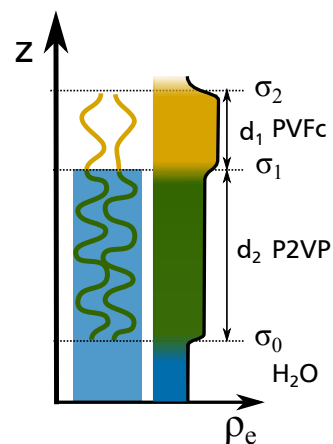


Abbildung 9.4.: a) Kompressionsisotherme von PVFc-P2VP. Die Markierungen entsprechen den Punkten, bei denen die Reflektivitätsmessungen im rechten Bild aufgenommen wurden. Zum Vergleich ist eine Messung an der reinen Wasseroberfläche zuoberst dargestellt. Der Pfeil beschreibt den Verlauf des ersten Minimums mit steigender Oberflächenspannung Π .

9.3 PVFc-P2VP

Die besondere Eigenschaft von PVFc-P2VP Polymeren ist neben der Amphiphilität die bedingte Löslichkeit der hydrophilen P2VP-Kette. Die Löslichkeit des Polymeren ist stark vom pH-Wert der umgebenden Subphase abhängig. So variiert die Löslichkeit von schlecht (hoher pH-Wert) bis sehr gut (pH-Wert < 4,9). Der pH-Wert von reinem Wasser, wie es für die Subphase verwendet wird, liegt bei pH = 5,8. Es ist daher zu erwarten, dass die P2VP-Ketten keine sehr gute Löslichkeit in der Subphase haben und sich daher nur bedingt in dieser lösen werden, sondern sich an der Grenzfläche adsorbieren werden. Für die vorliegende Arbeit wurden verschiedene Molekulargewichte untersucht. Ein charakteristischer Unterschied liegt in der Länge der PVFc-Kette, deren jeweilige Längen die untersuchten Proben in zwei Reihen einteilen. Eine Probenreihe besitzt eine kürzere Kette $M_{\text{PVFc}} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$ und eine längere $M_{\text{PVFc}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$. Eine Übersicht der untersuchten Molekulargewichte ist in Tabelle 9.1 zu finden. Das untersuchte Volumenverhältnis der Polymere liegt in dem Phasendiagramm der Mikrostruktur im Bereich der Sphären. Für die erste Probe von Reihe 1 wird eine zylindrische Mikrostruktur angestrebt. Ein allgemeines Phasendiagramm ist im Anhang A.2 gezeigt.

Tabelle 9.1.: Übersicht der verwendeten Molekulargewichte der PVFc-P2VP Diblock Copolymere. Neben der jeweiligen Kettenlänge ist zusätzlich der Polydispersitätsindex als Maß für die Breite der Verteilung der Gesamtkettenlänge angegeben. Der Parameter f_A gibt das Volumenverhältnis des PVFc-Blocks zum Gesamtmolekül an und ist ein Index für die angestrebte Mikrostruktur.

	M_{PVFc} in g mol^{-1}	M_{P2VP} in g mol^{-1}	PDI	f_A
Reihe 1	3300	6700	1,04	0,27
	3300	10800	1,03	0,19
Reihe 2	1450	7250	1,10	0,13
	1450	9550	1,07	0,10

9.3.1 Isotherme und Kompressibilität

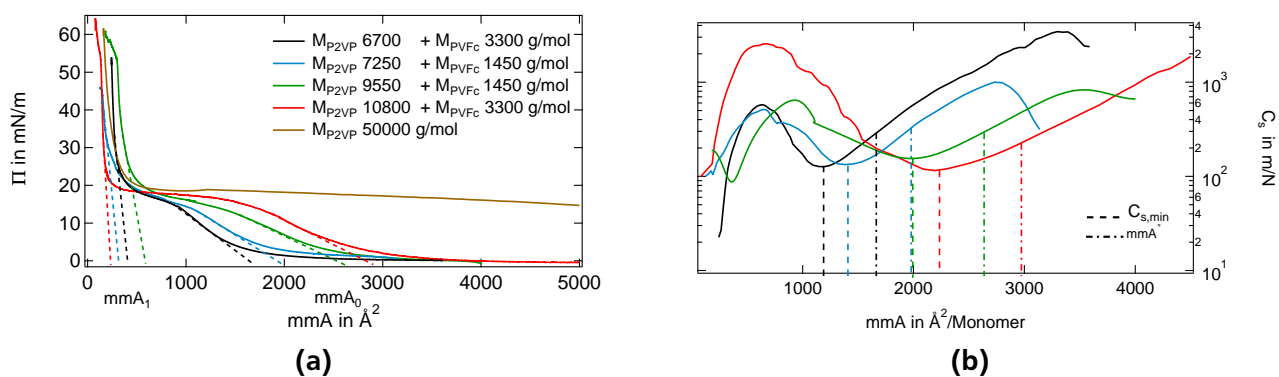


Abbildung 9.5.: a) Isothermen der PVFc-P2VP Diblock Copolymere für verschiedene Molekulargewichte. Die Geraden beschreiben die zur Bestimmung der Phasenübergänge verwendeten Kurven. b) Kompressibilitäten der nebenstehenden Isothermen mit Markierungen des ersten Phasenübergangs mmA_0 und der minimalen Kompression $C_{s,\text{min}}$.

In Abbildung 9.5 sind die Kompressionsisothermen der verschiedenen Molekulargewichte dargestellt. Die allgemeine Form der Isothermen unterscheiden sich wenig voneinander. Lediglich die Homopolymerkette des P2VP besitzt aufgrund ihres großen Molekulargewichts eine weitreichende Isotherme. Die Überlappkonzentration Γ_0 , welche die Grenze zwischen Gasphase und expandierter Phase markiert, wird mittels Extrapolation des ersten Anstiegs auf $\Pi = 0$ definiert und kann durch $\text{mmA}_0 = 1/\Gamma_0$ in eine mittlere Fläche pro Molekül umgerechnet werden. Der Übergang $\text{mmA}_1 = 1/\Gamma_1$ zwischen der expandierten

Phase und der kondensierten Phase wird analog aus dem zweiten Anstieg am Ende des Plateaus ermittelt. Beginnend bei der größten molekularen Fläche zeigt der Druck eine gasartige Phase bei einem Oberflächendruck von weniger als $\Pi \leq 1 \text{ mN m}^{-1}$. Nach Beginn der Kompression steigt der Druck in der expandierten Phase auf einen Plateauwert von $\Pi \approx 19 \text{ mN m}^{-1}$. Dieser Wert wird bei Beginn der kondensierten Regimes schnell zu höheren Werten hin verlassen und steigt bis zum Kollaps der Messkurve weiter an. Die molekulare Fläche der einzelnen Kurven zeigt eine klare Abhängigkeit von der jeweiligen Länge der P2VP-Kette des Polymers. Die PVFc-Kette besitzt lediglich eine Länge von 7 bzw. 15 Monomereinheiten und fungiert als hydrophober Anker, während die hydrophile Komponente ein Vielfaches dieser Länge aufweist und durch ihre bedingt gute Löslichkeit zu Adsorption an der Oberfläche neigt. Die so eingenommene Fläche ist wesentlich größer und besitzt dadurch eine dominante Wirkung auf das Verhalten der Polymerkette an der Grenzfläche. Die dominante Wirkung des P2VP-Blocks auf die Kompressionsisotherme kann durch Vergleich der Kompressionsisothermen mit der Isothermen von P2VP von Choi *et al.* [24] verglichen und in gute Übereinstimmung gebracht werden, siehe Abbildung 9.6. Bei geringem Oberflächendruck ist das System im verdünnten Regime und die benetzte Oberfläche ist

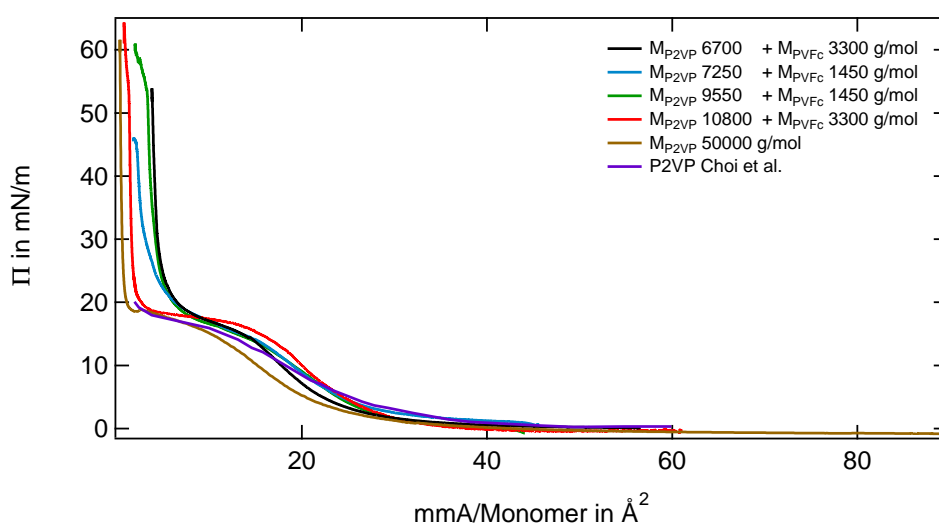


Abbildung 9.6.: Isothermen der PVFc-P2VP Diblock Copolymere für verschiedene Molekulargewichte. Die mean molecular Area der gezeigten Kurven sind auf eine P2VP-Monomereinheit normiert worden.

proportional zum Molekulargewicht des P2VP Blocks. Durch den nahezu identischen Kurvenverlauf in Abbildung 9.6 wird die Vermutung bestätigt, dass die PVFc-Blöcke keinen signifikanten Beitrag zur Kompressionsisothermen haben und lediglich als hydrophober Anker an der Oberfläche fungiert, während die P2VP Ketten als pfannkuchenartige Strukturen nahe der Oberfläche liegen. Bei ansteigendem Druck wird das halbverdünnte Regime und ein Koexistenzbereich zwischen halbverdünnter und kondensierter Phase durchlaufen, in dem der Oberflächendruck keine große Änderung erfährt und lediglich eine interne Ordnung der Molekülketten stattfindet und diese teilweise in die Subphase abtauchen. In diesem Bereich ist die Kompressibilität am höchsten und nimmt beim Eintritt in die kondensierte Phase ab, wodurch ein nahezu geschlossener Film aus P2VP auf der Oberfläche entsteht. Die weitere Kompression des Films hat einen starken Anstieg des Oberflächendrucks zur Folge, was schließlich im Kollaps der Monolage endet.

9.3.2 Kompressibilitäten

Die Einteilung der klassischen Regime ist in Abbildung 9.5a gezeigt. Die isotherme Kompressibilität wird mittels Gleichung 9.1 direkt aus der Kompressionsisothermen berechnet. In Abbildung 9.5b werden die verschiedenen Regime anhand der Kompressibilitäten definiert. Die Regimegrenzen werden hierbei durch Wendepunkte im Kurvenverlauf der Kompressibilität definiert, da der Kurvenverlauf bei PVFc-P2VP recht weich ist, sind diese Wendepunkte nur schwer auszumachen und die Festlegung dieser

Übergänge ist recht variabel.

Zur Festlegung des Übergangs vom verdünnten in das halbverdünnte Regime wurden die ersten Wendepunkte der gemessenen Isothermen markiert, als Anhaltspunkt wurde dabei die klassische Definition verwendet. Das Minimum der Kompressibilität das im halbverdünnten Regime durchlaufen wird, beschreibt einen Punkt maximaler Kompression in diesem Regime. Das Maximum $C_{s,p}$ zeigt Informationen über das elastische Verhalten innerhalb der Koexistenzphase. Bedingt durch die geringe Messpunktdichte, siehe Abbildung 9.7, ist es nicht möglich eine quantitative Aussage über dem Einfluss der einzelnen Blöcke des Polymeren zu treffen. An dieser Stelle sei auf *Kraska et al.* [65] verwiesen, der in seiner Arbeit eine vollständige Messreihe zur Kompressibilität von P2VP durchgeführt hat. Ein Ergebnis war eine konstanter Wert für alle minimalen Kompressibilitäten $C_{s,min}$, während mit steigender P2VP Kettenlänge die Position der maximalen Kompressibilität zunimmt. Die hier gezeigten Messdaten können den konstanten Verlauf der minimalen Kompressibilität bestätigen, jedoch reicht die Punktdichte nicht für eine Analyse der maximalen Kompressibilität aus.

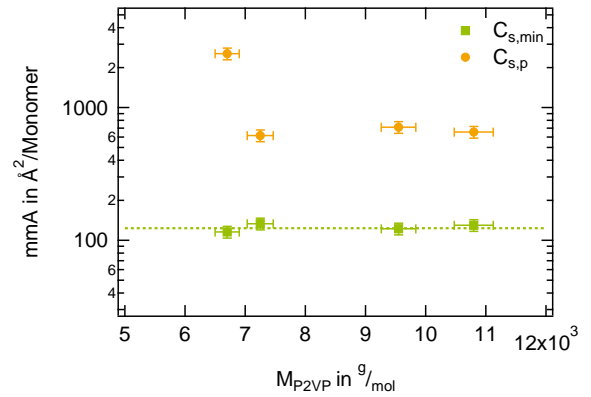


Abbildung 9.7.: Verlauf der minimalen und maximalen Kompressibilität der vermessene PVFc-P2VP Kompressibilitäten. Die gestrichelte Linie zeigt den Mittelwert der Minimalen Kompression $C_{s,min}$

9.3.3 Skalenverhalten

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, kann die Löslichkeit eines Polymers in einer Substanz durch den Flory-Exponent beschrieben werden. Dabei spielt der hydrophobe Anker, sofern seine Länge im Vergleich zum hydrophilen Anteil kurz ist, nur eine untergeordnete Rolle und unterstützt an dieser Stelle das Strukturmodell. Um die Löslichkeit des P2VP in der wässrigen Subphase zu untersuchen wird zunächst eine sogenannte Masterkurve erstellt. Die sich aufgrund der Skalentheorie unabhängig von der Verankerung an der Wasser/Luft-Grenzfläche erzeugen lässt. Um besagte Masterkurve zu erzeugen wird die Isotherme mit der Fläche der Überlappkonzentration mmA_0 bzw. mmA^* normiert. Die nebenstehenden Abbildung zeigt die Masterkurve für PVFc-P2VP Diblock Copolymere. Es zeigt sich, dass die Masterkurve durch ein Potenzgesetz der Form

$$\Pi \propto mmA^\gamma \quad (9.2)$$

beschrieben werden kann. Wobei der Exponent γ durch folgende Gleichung ausgedrückt wird

$$\gamma = \frac{2\nu}{2\nu - 1}. \quad (9.3)$$

Der resultierende Flory-Exponent ν liegt für PVFc-P2VP bei $\nu = 0,69 \pm 0,04$ und liegt damit im Bereich eines guten Lösemittel. Dieser Wert bestätigt, dass die P2VP-Kette in die Subphase abtaucht, wenn der Oberflächendruck hoch genug ist. Jedoch ist die Löslichkeit nicht hoch genug um eine Homopolymerkette P2VP direkt in die Subphase zu lösen, da hierfür eine Kompressionsisotherme aufgenommen werden kann und die Masterkurve für reines P2VP Homopolymer auf diesen Verlauf und damit denselben Flory-Exponenten fällt.

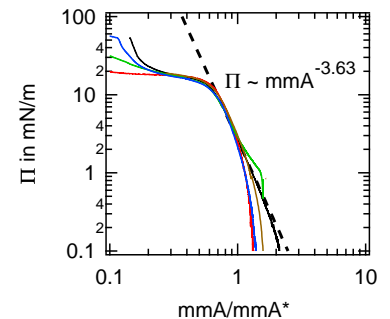


Abbildung 9.8.: Masterkurve der Kompressionsisothermen des P2VP Homopolymers und der PVFc-P2VP Diblock Copolymere. Die Flächen pro Molekül aller gezeigten Isothermen mit mmA_0 der jeweiligen Probe normiert. Die Linie zeigt die Potenzabhängigkeit des Drucks von der mittleren Fläche pro Molekül. Die Farben entsprechen der Legende aus Abbildung 9.6.

9.3.4 Untersuchung der Monolagenstruktur an der flüssig/Gas Grenzfläche

Die Struktur senkrecht zur Grenzfläche wird mit Reflektometrie in Abhängigkeit des Oberflächendrucks Π untersucht. Abbildung 9.9a zeigt die Reflektivitäten des PVFc-P2VP Diblock Copolymers mit einer Kettenlänge von $M_{\text{PVFc}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{\text{P2VP}} = 10800 \text{ g mol}^{-1}$ auf einer Wasseroberfläche. Die

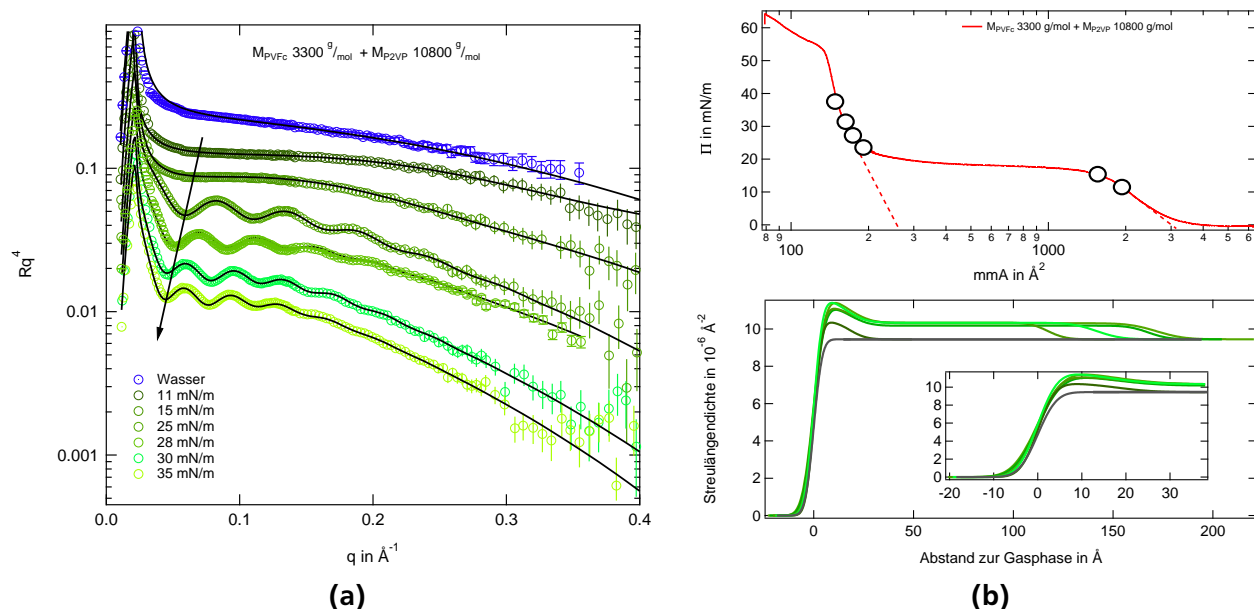


Abbildung 9.9.: Links: Reflektivitäten der PVFc-P2VP Monolage auf einer Wasseroberfläche skaliert mit q_z^4 die zu besseren Sichtbarkeit gegeneinander verschoben wurden. Zuerst ist eine Messung der reinen Wasseroberfläche, bevor die Monolage aufgetragen wird. Der Pfeil markiert den Verlauf des ersten Minimums der Kiessig Fringes mit steigendem Oberflächendruck.

Rechts: (oben) Kompressionsisotherme der vermessenen Monolage. Die Markierungen bezeichnen die Punkte an denen die Reflektivitäten aufgenommen wurden.

Unten: Die aus dem Modell erhaltenen Streulängendichten sind unten gezeigt. Der Inset zeigt die Schicht nahe der Wasser/Luft-Grenzfläche in vergrößerter Ansicht.

gezeigten Reflektivitäten beginnen zuoberst mit einer reinen Wasserkurve, die als Referenz vor dem Auftragen der Monolage vermessen wurde. In absteigender Reihenfolge sind die Reflektivitäten bei steigendem Oberflächendruck gezeigt. In den ersten beiden Kurven sind kaum Unterschiede zur Wassermessung erkennbar und es zeigt sich lediglich ein schwacher Peak. Bei einem Oberflächendruck über 15 mN m^{-1} sind deutliche Veränderungen in der Kurvenform auszumachen. Steigt der Druck weiter an, rücken die erkennbaren Kiessig Fringes weiter zusammen, was eine größere Schichtdicke anzeigt. Diese Beobachtung kann für alle untersuchten Proben gemacht werden unabhängig von ihrer Blocklänge. Die Modellierung erfolgt für alle Kurven mit einem Mehrschichtmodell auf wässriger Subphase. In der gasartigen Phase wird ein einfaches Schichtmodell verwendet, das aus einer einzelnen Schicht besteht, deren Streulängendichte aus den beiden Streulängendichte der Polymere gemittelt wird. Aufgrund der vorher genannten Löslichkeit des P2VP-Blocks, siehe Kapitel 9.3.3, ist eine laterale Entmischung der Blöcke bei geringen Oberflächendrücken zu erwarten. Ein Abtauchen der hydrophilen P2VP-Blöcke in die Subphase wird erst am Ende der expandierten Phase beobachtet, wenn der Oberflächendruck den Plateauwert von $\Pi = 19 \text{ mN m}^{-1}$ übersteigt.

In der kondensierten Phase zeigt sich eine deutliche Separation der Blöcke, die mit dem einfachen Schichtmodell nicht beschrieben werden kann. Es wird ein Zweischichtsystem angenommen, wobei die atmosphärennahe Schicht aus PVFc und die P2VP Schicht an die flüssige Subphase grenzt. Die Streulängendichte der Atmosphäre wird mit $\rho_{\text{Luft}} = 0 \text{ \AA}^{-2}$ und die Subphase mit $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ festgehalten. Die Rauigkeit der Subphase wurde mit einem Wert von $\sigma = 3 \text{ \AA}$ gestartet. Die PVFc-Schicht

hat eine Streulängendichte $\rho_{e,1} = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ und eine Dicke d_1 . Die wassernahe Schicht P2VP wurde mit einer Streulängendichte $\rho_{e,2} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ und einer Dicke d_2 angenommen. In der gasartigen und expandierten Phase stehen dem verwendeten Einschichtmodell somit 4 freie Parameter zur Anpassung zur Verfügung. Bei steigendem Druck erhöht sich die Anzahl der Parameter durch die zusätzliche Schicht um 7 freie Parameter. Die verwendeten Streulängen der Schichten wurden nach oben auf die beschriebenen Werte beschränkt. Die modellierten Dicken der einzelnen Schichten sind in Abhängigkeit vom verwendeten Oberflächendruck Π in Abbildung 9.10 gezeigt. Bei niedrigem Druck zeigt das Modell

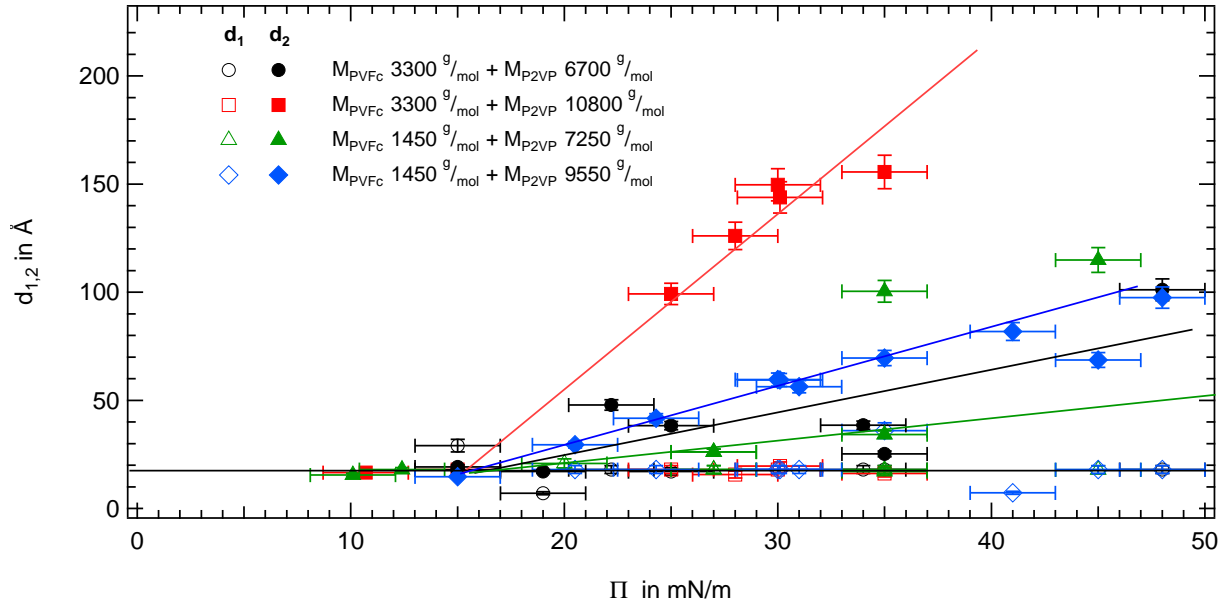


Abbildung 9.10.: Übersicht der modellierten Schichtdicken der PVFc-P2VP Diblock Copolymere. Die offenen Symbole sind die Dicken der PVFc-Schichten für die konzentrierte Phase. In der expandierten bzw. gasartigen Phase wurde ein Einschichtmodell verwendet, dass zusammen mit der P2VP-Schicht durch die ausgefüllten Symbole dargestellt wird. Die Linien beschreiben den Trend der Schichtdicken mit steigendem Oberflächendruck.

eine Schicht mit einer Dicke von $d_{\text{total}} \approx 18 \text{ \AA}$, die beim Übergang in die expandierte Phase zunimmt. Ab einem Oberflächendruck von $\Pi \geq 15 \text{ mN m}^{-1}$ wird das Zweischichtmodell verwendet und es kommt zu einer Trennung von hydrophober PVFc-Schicht und hydrophiler P2VP-Schicht. Die PVFc-Schicht zeigt während der gesamten Messung kaum eine Veränderung von den initial gemessenen $d = 18 \text{ \AA}$, während die P2VP-Schicht linear mit dem Oberflächendruck Π an Dicke zunimmt, was ein Separieren der Schichten andeutet. Die Streulängendichten $\rho_{e,1}$ und $\rho_{e,2}$ wurden mit einer Abweichung von 10 % auf die Literaturwerte begrenzt.

Die Rauigkeit σ_1 der Polymerschichten steigen mit größerem Oberflächendruck an, wohingegen die Rauigkeit der Wassergrenzfläche keine signifikante Änderung über alle Messungen zeigt. Die P2VP-Schicht hat eine stark streuende Rauigkeit, die keiner Systematik folgt, wie Abbildung 9.11 zeigt. Für die gesamte Kompression zeigt sich keine Besonderheit in dem Parameterverlauf, die auf etwaige Umordnungen oder einen Kollaps der Monolage schließen lassen. Alle weiteren Messkurven sind in Abbildung 9.12 gezeigt. Die gezeigten Ergebnisse im verdünnten Regime, unterhalb von $\Pi = 18 \text{ mN m}^{-1}$, beschreiben eine laterale Struktur, die als pfannkuchenartige PVFc-Inseln innerhalb einer P2VP-Matrix auftreten. Bei steigendem Oberflächendruck entsteht durch einen Phasenübergang eine zweilagige Struktur, wobei die PVFc Lage oberhalb der P2VP Schicht liegt. Steigt der Oberflächendruck weiter an wird die P2VP-Kette gestreckt und die Schichtdicke vergrößert sich, bis zum Kollaps der Monolage. Die PVFc Schicht zeigt während der gesamten Kompression eine gleichbleibende Dicke und die Rauigkeit steigt kontinuierlich an. Durch die unterschiedlichen Kettenlängen kann der PVFc-Block als hydrophober Anker, in gestreckter Konfiguration, an der Wasseroberfläche betrachtet werden, an dem sich ein hydrophiler P2VP-Block in Pfannkuchenform an der Grenzfläche befindet, der mit steigendem Oberflächendruck zu einer pilzartigen Konformation übergeht.

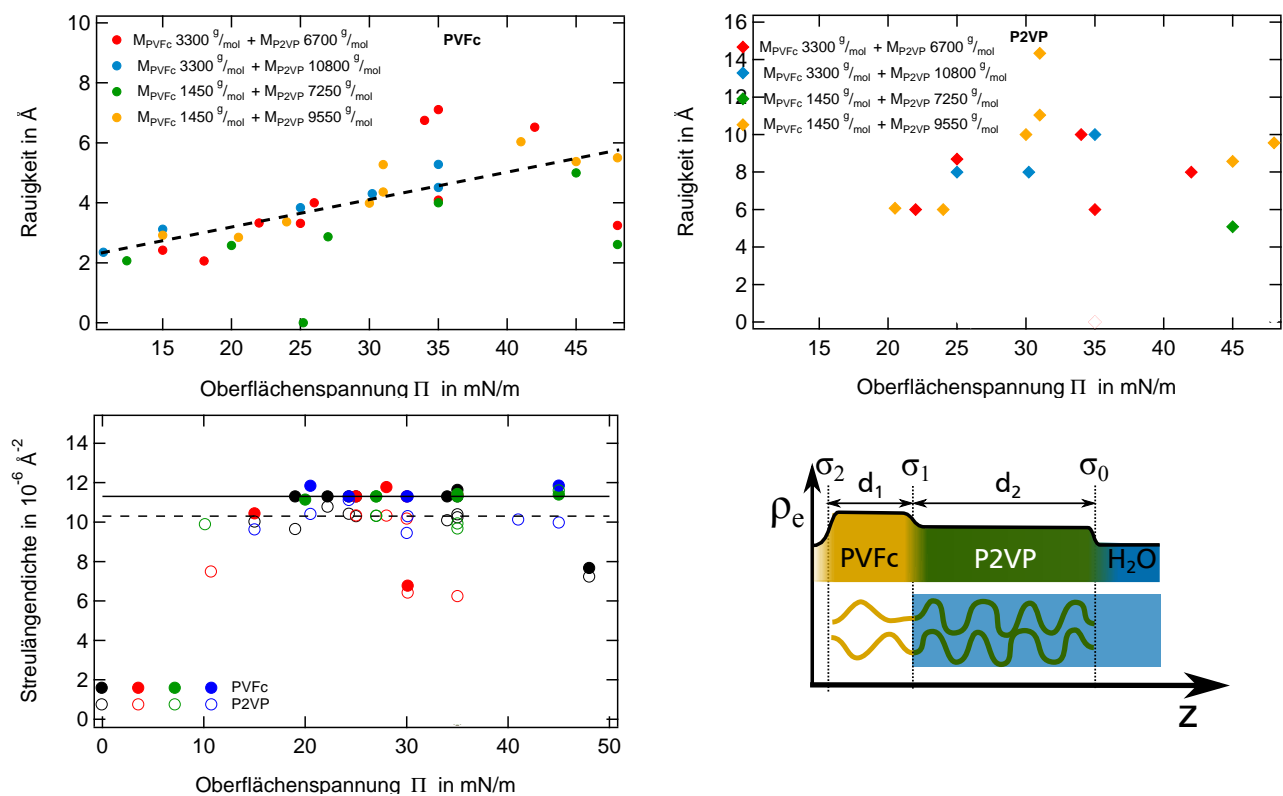


Abbildung 9.11.: Fitparameter der einzelnen Schichten in Abhängigkeit von Oberflächendruck Π . Links oben: Rauigkeit der PVFc-Schicht für jede der untersuchten Proben. Rechts oben: Rauigkeit der P2VP Schicht. Unten links: Streulängendichte beider Schichten, die offenen Kreise beschreiben die P2VP und die geschlossenen Kreise die PVFc Schicht. Rechts unten ist eine Skizze zur Veranschaulichung des verwendeten Modells zu sehen.

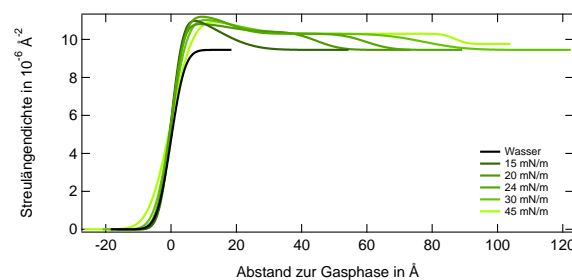
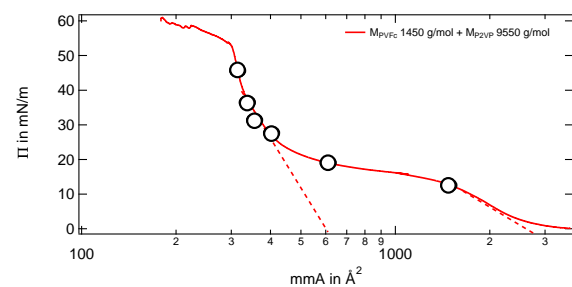
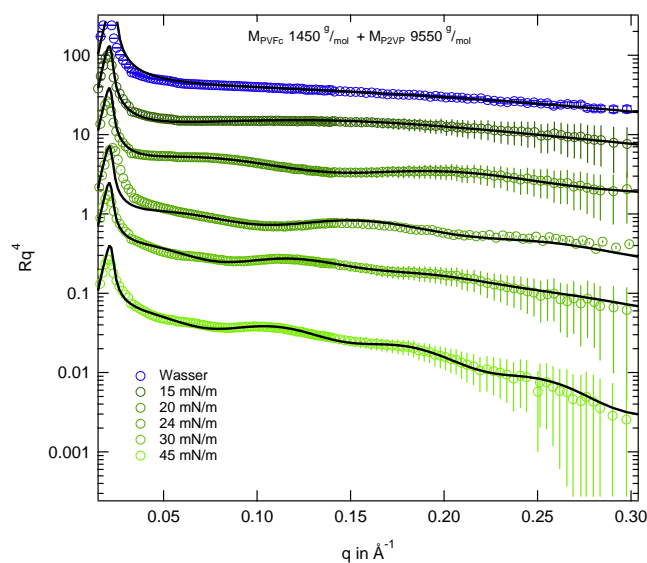
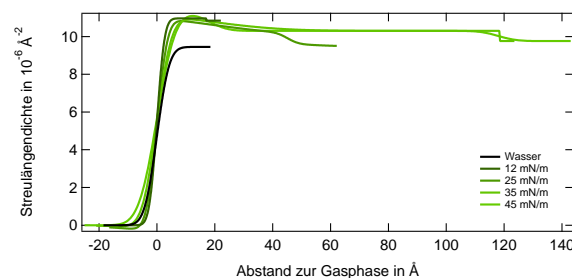
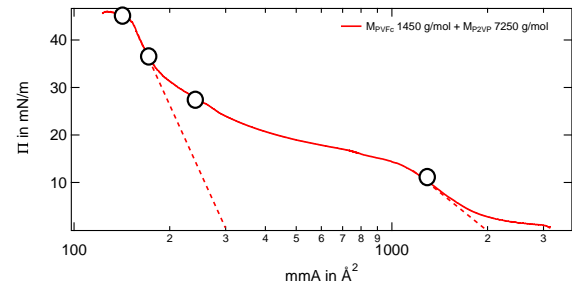
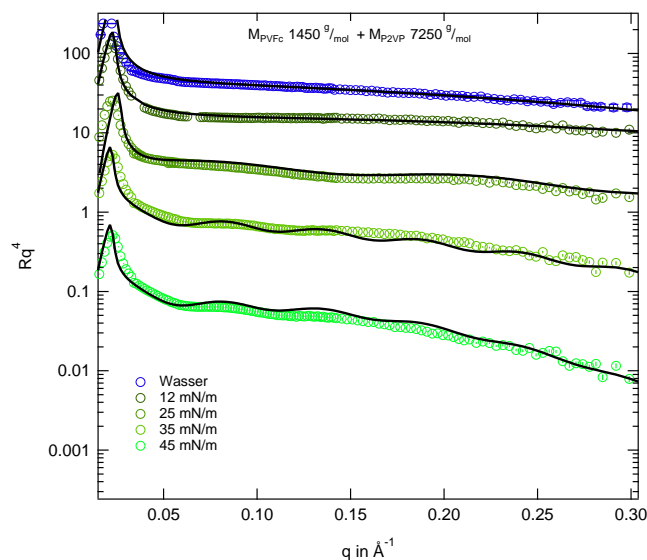
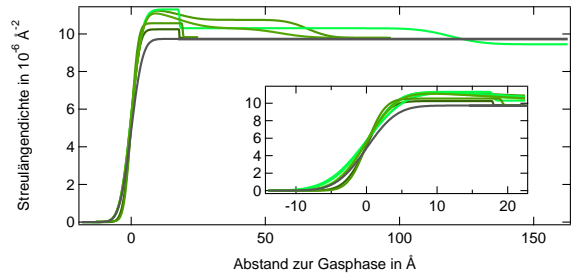
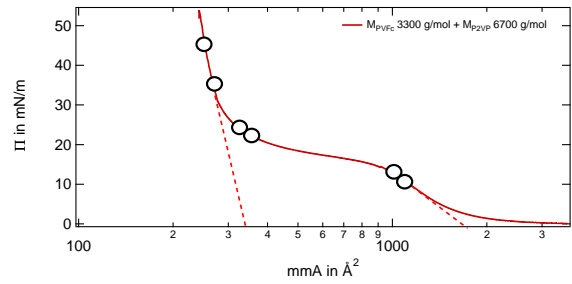
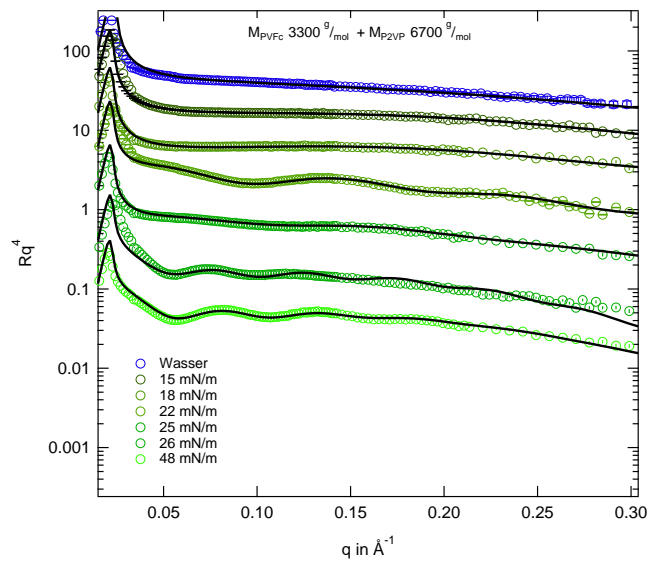


Abbildung 9.12.: Links: mit q_z^4 skalierte Reflektivitäten der Monolagenstruktur verschiedener PVFc-P2VP Diblock Copolymere. Die Kurven wurden gegeneinander entlang der y-Achse verschoben. Rechts daneben befindet sich jeweils die Kompressionsisotherme (oben) und das Streulängendichteprofil (unten) der jeweiligen Modellkurven.

9.4 PFS-P2VP

In diesem Abschnitt wird nun Poly(Ferrocenylsilan) als Homopolymer und Poly(Ferrocenylsilane)-Poly(2-Vinylpyridin), kurz PFS-P2VP, in verschiedenen Blocklängen untersucht. Der strukturelle Unterschied zu dem vorher beschriebenen PVFc-P2VP Diblock Copolymer liegt in der Position des Ferrocenkomplexes. Bei PVFc ist das Ferrocen als Seitengruppe angebunden, während im PFS die Ferrocengruppe im Backbone der Polymerkette sitzt. Ein weiterer Aspekt des Ferrocenylsilanes besteht in der Fähigkeit zu kristallisieren, wodurch unterschiedliche Strukturen entstehen können. Das hier untersuchte Blocklängenverhältnis wurde so gewählt, dass die Polymere im dreidimensionalen vorzugsweise lamellare Strukturen ausbilden, wodurch die Erzeugung eines mehrlagigen Systems vereinfacht werden soll. Als Referenz wurde eine PFS-Homopolymerkette mit einem Molekulargewicht von $M_{\text{PFS}} = 15\,000 \text{ g mol}^{-1}$ untersucht. Die Molekulargewichte der Diblock Copolymer betragen $M_{\text{PFS}} = 15\,000 \text{ g mol}^{-1} + M_{\text{P2VP}} = 15\,000 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{\text{PFS}} = 17\,300 \text{ g mol}^{-1} + M_{\text{P2VP}} = 13\,200 \text{ g mol}^{-1}$. Die gemessenen Isothermen für alle drei Proben sind in Abbildung 9.13a dargestellt und beschreiben einen Verlauf der an die PVFc-P2VP Kurven aus Abbildung 9.5a erinnert. Das Homopolymer zeigt einen sehr schmalen Bereich, in dem

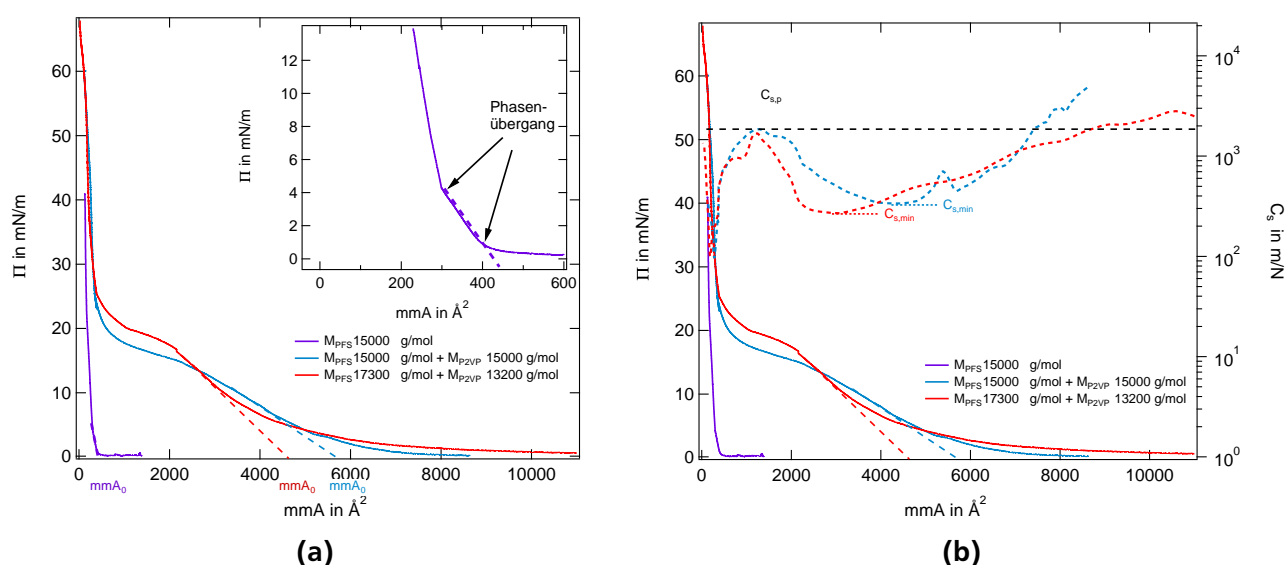


Abbildung 9.13.: Isotherme der PFS-P2VP Diblock Copolymeren für verschiedene Molekulargewichte aufgetragen gegen die mean molecular Area pro Polymerkette. a) Isothermen aller vermessenen PFS-P2VP Proben inklusive Markierungen der Überlappkonzentration mmA_0 . Der Inset stellt die Phasenübergänge der PFS-Homopolymer Isotherme vergrößert dar, um die Mehrstufigen Phasenübergänge hervorzuheben. b) Kompressibilitäten der nebenstehenden Isothermen inklusive Markierungen der Maxima und Minima für die verschiedenen Molekulargewichte.

die Phasenübergänge stattfinden und ist daher in einem Inset vergrößert. Weiterhin scheint die PFS-Isotherme mehrere Phasenübergänge zu besitzen, die bei einem Oberflächendruck von $\Pi = 1,5 \text{ mN m}^{-1}$ und 4 mN m^{-1} liegen. Die Diblock Copolymer Isothermen weisen bei diesen Oberflächendrücken ein leichtes Abknicken auf, der dem Verlauf der P2VP-Polymeren entspricht. Bei einer großen Fläche pro Monomer ist ein leichter Anstieg zu erkennen, der an den Phasenübergängen des Homopolymers leicht abknickt.

Die kondensierte Phase zeigt ein Plateau bei ca. 18 mN m^{-1} ($M_{\text{PFS}} = 15\,000 \text{ g mol}^{-1} + M_{\text{P2VP}} = 15\,000 \text{ g mol}^{-1}$) und 20 mN m^{-1} ($M_{\text{PFS}} = 17\,300 \text{ g mol}^{-1} + M_{\text{P2VP}} = 13\,200 \text{ g mol}^{-1}$).

Das konzentrierte Regime zeigt einen starken Anstieg der bis zum Kollaps keine signifikanten Merkmale aufweist. Die zugehörigen Kompressibilitäten in Abbildung 9.13b zeigen ein identisches Maximum $C_{s,p}$ für beide Kurven, wohingegen das Minimum $C_{s,min}$ Unterschiede in Position und Kompressibilität aufweist. Bei PVFc-P2VP konnte eine gute Löslichkeit für P2VP in der flüssigen Subphase festgestellt werden. Für ein PFS-P2VP Diblock Copolymer konnte keine analoge Beobachtung bestätigt werden, da

der Einfluss der PFS Kristallisation auf die Kompressionsisothermen eine Abweichung vom Skalenverhalten der Löslichkeit des P2VP ergibt. Wie in Abbildung 9.14 gezeigt wird. Eine besondere Beobachtung beim Untersuchen der Monolagen stellt ein kontinuierlicher Abfall der Oberflächenspannung Π , nach dem Aufbringen des Films auf die Subphase dar. Direkt nach dem Auftropfen der Lösung verteilen sich die Moleküle auf der Wasseroberfläche und die Oberflächenspannung schwankt stark. Nachdem eine gleichmäßige Konzentration erreicht ist, stabilisiert sich die Oberflächenspannung im Rahmen der Messgenauigkeit. Durch die Kristallisation des PFS-Blocks entsteht eine Kraft, welche die PFS-Moleküle dazu anregt sich umzuordnen. Diese Umordnung bedingt ein Absinken der Oberflächenspannung. Nachdem dieser Prozess fortgeschritten ist, sind auf der Oberfläche deutliche fadenartige Strukturen zu erkennen, die mittels der Langmuir-Schaefer Technik auf einen Objektträger abgehoben werden können. Eine Mikroskopaufnahme in Abbildung 9.14 zeigt diese fadenartigen Strukturen, die sich zu Gruppen zusammenschließen. Diese Stabilität dieser Fäden ist so groß, dass diese mechanischen Belastungen durch Abheben mittels Pinzette standhalten.

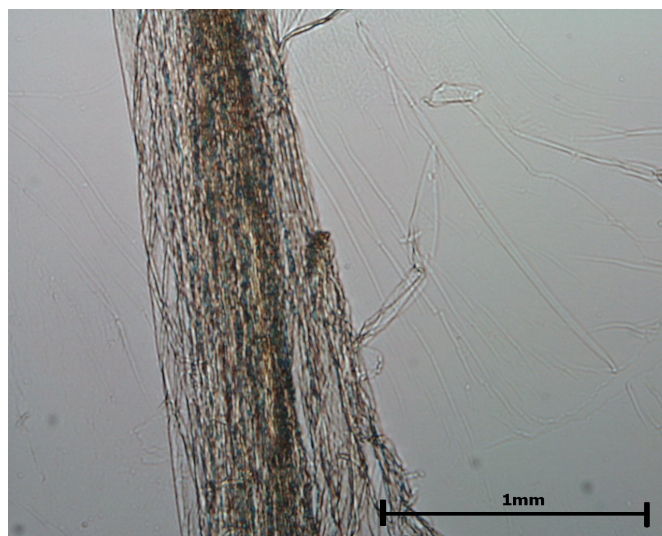
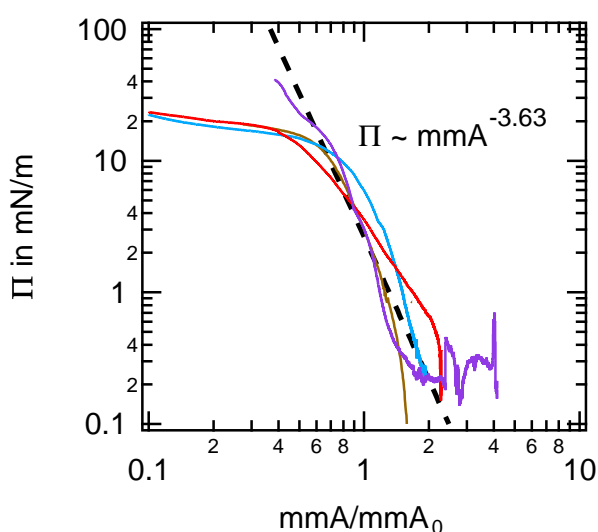


Abbildung 9.14.: Links: Alle Kompressionsisothermen der PFS-P2VP Diblock Copolymere sowie die Isotherme des Homopolymers PFS in einer Masterkurve. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Verlauf des Flory-Exponenten von PVFc-P2VP aus Abschnitt 9.3.4.

Rechts: Mikroskopaufnahme eines mittels Langmuir-Schaefer Technik abgehobenen PFS-Films in 20-facher Vergrößerung. Der Film wurde bei einer Oberflächenspannung von $\Pi = 35 \text{ mN m}^{-1}$ abgehoben.

Die strukturelle Untersuchung der Monolage wurde durch Röntgenreflexion durchgeführt. Eine Auswahl von Reflexionskurven bei verschiedenen Oberflächenspannungen ist in Abbildung 9.15 dargestellt. Die abgebildeten Reflektivitäten sind bei verschiedenen Oberflächenspannungen aufgenommen worden und zeigen eine starke Rauigkeit der Oberfläche, wie die schnell absinkende Intensität darlegt. Bedingt durch diese Rauigkeit bilden sich auch keine Kiessig-Fringes aus, auf denen ein qualitativ ausreichendes Modell gestützt werden kann und daher keine Modellierung möglich ist. Die steigende Rauigkeit ist ein Anzeichen für die beginnende Kristallisation der Monolage zu den Fäden, wie sie in Abbildung 9.14 zu erkennen sind. Die Zeitabhängigkeit der Kristallisation wird in Abbildung 9.15 für das Diblock Copolymer deutlich, da bei einer Oberflächenspannung von $\Pi = 44 \text{ mN m}^{-1}$ zwei Reflexionskurven im Abstand von fünf Stunden aufgenommen wurden und eine erhöhte Rauigkeit gemessen wird. Da sich keine Doppellage aus den Reflektivitäten modellieren lassen, muss davon ausgegangen werden, dass die Monolagen lateral entmischen und makroskopische Strukturen anwachsen, wie Abbildung 9.14 andeutet. Da die lateral gebildeten Strukturen sich durch Röntgenreflektometrie nur im Mittel betrachten lassen, führt dies zu einem Mittelwert der Streulängendichte und einer großen Rauigkeit.

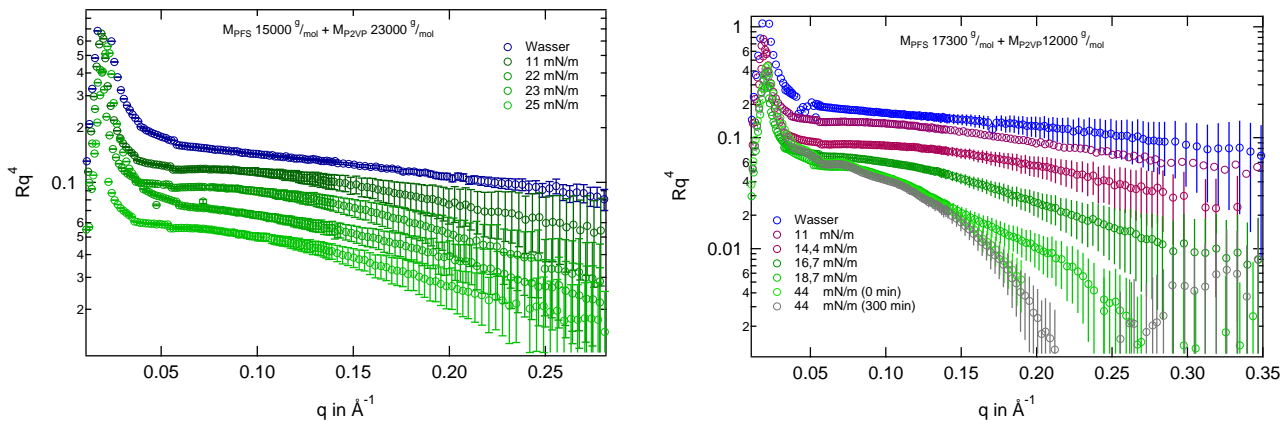


Abbildung 9.15.: Eine Auswahl der q_z^4 skalierten Reflexionskurven an verschiedenen Blocklängenverhältnissen von PFS-P2VP. Die obere Kurve beschreibt eine reine Wassermessung, während die darunterliegenden Kurven mit steigendem Oberflächendruck angeordnet sind. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Kurven entlang der y-Achse verschoben.

9.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel hat das Verhalten von zwei amphiphilen ferrocenhaltigen Diblock Copolymeren an der flüssig/Gas Grenzfläche vorgestellt und diskutiert. Die Untersuchungen mittels Langmuirtechnik und Röntgenreflektometrie zeigen das Aggregationsverhalten, wodurch sich ein Modell der Struktur ableiten lässt. Für beide Polymere wurde im verdünnten und halbverdünnten Regime gezeigt, dass der hydrophobe Anker nur eine untergeordnete Rolle in weiten Bereichen der Kompressionsisothermen spielt. Das Phasenverhalten ist fast ausschließlich durch den hydrophilen Polymerblock und sein Verhalten in zwei Dimensionen bestimmt. Die Löslichkeit im verdünnten Regime, die durch den Flory-Exponenten bestimmt wurde, kann als gut bezeichnet werden, wodurch sich bei geringem Oberflächendruck pfannkuchenartige Strukturen ausbilden. Durch die vom Molekulargewicht unabhängige minimale Kompressibilität kann ein Skalenverhalten des PVFc-P2VP Polymers festgestellt werden. Im halbverdünnten Regime geht die Modellvorstellung aus der Röntgenreflektometrie von einem Einschichtmodell zu einem Zweischichtmodell über, dessen Monolagen aus dem hydrophoben PVFc und aus dem hydrophilen P2VP bestehen, wobei der hydrophobe PVFc Anker mit steigenden Oberflächendruck eine konstante Schichtdicke über den gesamten Messbereich aufweist. Die P2VP Schicht zeigt einen linearen Anstieg mit der Oberflächenspannung entsprechend des Molekulargewichts des hydrophilen Blocks. Die naheliegende Modellvorstellung ist ein Strecken der P2VP Ketten in die Subphase, die aufgrund des nicht sehr guten Lösemittels bisher nicht bevorzugt ist.

Die PFS-P2VP Polymere beeinträchtigen durch ihre Kristallisation eine definierte Strukturbildung entlang der Grenzfläche, wodurch es zur Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen kommt, die sich mikroskopisch und makroskopisch als Fäden identifizieren lassen. Die Kompressionsisotherme zeigt für verschiedene Molekulargewichte des PFS-Blocks keine Änderung im Verlauf, daher liegt die Vermutung nahe, dass das Kompressionsverhalten entlang der Grenzfläche vom P2VP-Block dominiert wird. Die Kompression eines PFS-Homopolymers zeigt hierbei erst bei sehr kleinen mittleren Flächen pro Monomer eine Änderung der Oberflächenspannung, was die Vorstellung des dominanten P2VP Blocks bestätigt. Der Einfluss der Kristallisation führt zu einer zeitabhängigen Änderung der Struktur, die sich in einem Absinken der Oberflächenspannung bei gleichbleibender Fläche feststellen lässt. Die Oberflächenänderung wird durch Reflexionsexperimente beobachtet, die eine stark ansteigende Rauigkeit andeuten, die eine detaillierte Auswertung der Reflexionssignale unterbindet.

Für beide Diblock Copolymere konnten sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede in deren Grenzflächenverhalten festgestellt werden. Die Dominanz des hydrophilen P2VP Blocks und die dadurch ähnliche Kompressionsisotherme sind hierbei als Gemeinsamkeiten zu verbuchen, wohingegen die Kristallisation des hydrophoben Ankers das Phasenverhalten so stark beeinflusst, dass eine definierte Monolage nur kurzzeitig besteht und eine Untersuchung des Grenzflächenverhaltens erschwert.

10 Diblock Copolymere auf festen Substraten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung an dünnen Schichten auf festem Substrat vorgestellt. Dazu werden die in Kapitel 9 gezeigten Isothermen der PVFc-P2VP Block Copolymere von der flüssigen Subphase auf eine festes Substrat übertragen. Die Methode ist die Langmuir Blodgett Technik, wie sie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde. Das Ziel dieser Übertragung ist es, den Film in seiner Struktur zu fixieren und im Folgenden eine Oxidation der ferrocenhaltigen Schicht durchzuführen. Bedingt durch die steigende Polarität des ferrocenhaltigen Blocks durch Oxidation wird dieser Schritt nach der Übertragung mittels Ioddampfatmosfera ausgeführt. Vor dieser Prozedur wird der unoxidierte und anschließend der oxidierte Film mittels Röntgenreflektometrie untersucht.

10.1 Präparation der Monolage und des Substrats

Die Präparation der Monolage erfolgt analog zur Präparation einer Monolage zur Bestimmung einer Isothermen. Eine Erweiterung besteht in dem Einbringen eines Siliziumwafers über die Subphase, die dann mittels eines Dipper mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird. Der Siliziumwafer wird zuvor von etwaigen oberflächlichen Verunreinigungen mittels Aceton und Ethanol befreit. Die natürlich vorhandene Oxidschicht auf dem Wafer ist notwendig, da diese polare Schicht die initiale Übertragungsschicht ist. Dadurch wird beim ersten Eintauchen des Wafers kein Material übertragen und die erste Übertragung findet beim Herausziehen des Wafers aus der Subphase statt. Zuvor wird die aufgebrachte Monolage komprimiert und der Oberflächendruck wird durch Bewegung der Barrieren auf einem Niveau gehalten. Dabei ist die Geschwindigkeit der Barrieren empirisch auf die Eintauchgeschwindigkeit des Dippers abzustimmen, so dass ein Abriss des Films vermieden und gleichzeitig die Wasseroberfläche nicht in resonante Schwingungen versetzt wird, durch eine zu starke Schwingung der Barrieren.

10.2 Oxidation

Die Oxidation der Polymere wurde mittels Ioddampfatmosfera durchgeführt, da eine Oxidation mittels magic blue nicht vor der Übertragung der Monolage möglich ist. Der Grund hierfür liegt in der veränderten Polarität des, ansonsten unpolaren, ferrocenhaltigen Blocks und der damit für eine Monolage auf flüssigen Substrat notwendigen Amphiphilität. Durch eine partielle Oxidation konnte in Experimenten keine stabile Monolage erzeugt werden, da diese bei geringeren Oberflächendrücken als die unoxidierten Proben kollabiert sind.

Nach der Übertragung der Filme auf ein festes Substrat und das anschließende Trocknen, werden die Filme in einen Exsikkator gebracht, wo sie zusammen mit einigen Gramm Iod für 16 Stunden lagern. Um die Reaktion des Iods zu erleichtern wird der Exsikkator nach dem Verschließen evakuiert. Bereits nach kurzer Zeit ist eine violette Färbung der Wafer zu erkennen, die mit der Zeit zunimmt.

Nach der Reaktionszeit wird die Atmosphäre belüftet und die Wafer werden entnommen. Es fällt auf, dass je nach Anzahl der aufgebrachten Schichten die violette Färbung der Wafers intensiver erscheint, wie in Abbildung 10.1 abgebildet. Die oxidierten Wafer wurden zeitgleich in derselben Atmosphäre für eine identisch lange Zeit, ebenfalls 16 Stunden, oxidiert. Die Schichtenzahl der Wafer wurde durch eine Wiederholung der Eintauchvorgänge bei identischem Oberflächendruck erhöht. Dieses Verfahren wurde für alle festen Substrate durchgeführt um systematischen Fehlern vorzubeugen, die sich durch eine Veränderung in der Oxidationszeit, Temperatur oder eingebrachte Menge an Iod ergeben können.

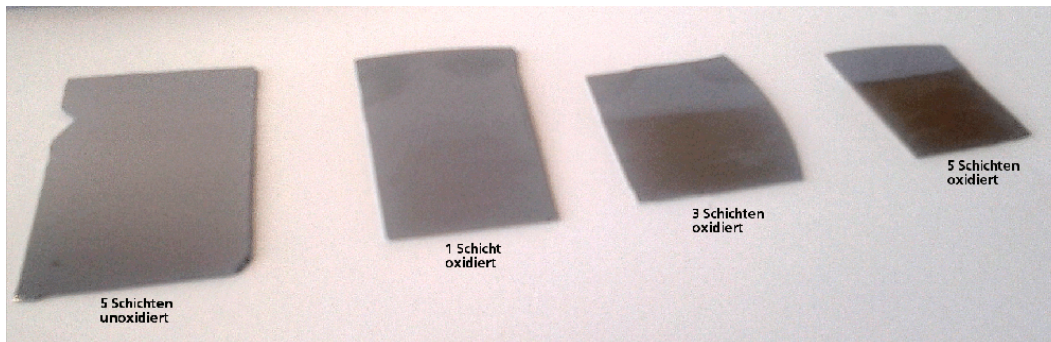


Abbildung 10.1.: Fotografie von Siliziumwafern die mit PVFc-P2VP beschichtet wurden und dann teilweise in Iod-Atmosphäre oxidiert wurden. Die sichtbare Kante der Verfärbung beschreibt die Eintauchtiefe des Wafers in die Subphase.

10.3 Analyse der übertragenen Schicht.

Für eine erste qualitative Analyse der übertragenen Monolagen kann der Quotient aus der Reduktion der Fläche mit der eingetauchten Fläche des Wafers, die Transferrate T_r , betrachtet werden. Bei einer idealen Übertragung sollte die Transferrate nach Gleichung 3.11 bei $T_r = 1$ liegen. Dazu wird die Differenz des linearen Bereichs der Flächenreduktion durch die eingetauchte Fläche des Wafers dividiert um so die Transferrate zu bestimmen. Schematisch ist dieses Vorgehen in Abbildung 10.2 gezeigt. Neben der Diprichtung des Wafers wurde ebenfalls die angesprochene Flächenreduktion markiert und in einem Inset miteinander verglichen. Der hier verwendete Wafer hat die Maße $b = 20 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ mm}$ und eine effektive Eintauchtiefe von $h = 20 \text{ mm}$ was, zu einer Gesamtfläche von $A_{\text{wafer}} = 2bd = 800 \text{ mm}^2$ führt. Es ergibt sich daraus eine mittlere Transferrate von $T_r = 0,26$, was auf eine unvollständige Übertragung hinweist und eine homogene Monolage ausschließt.

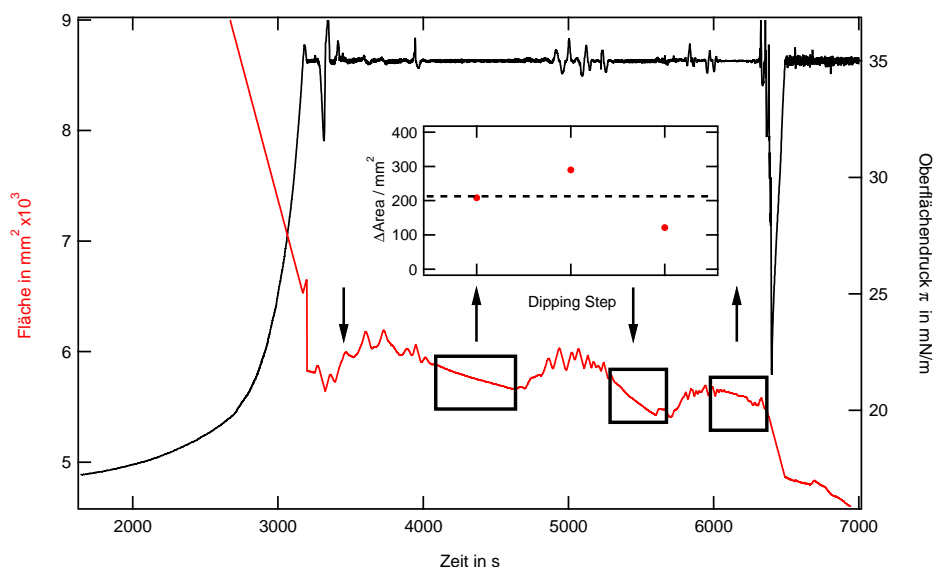


Abbildung 10.2.: Exemplarische Darstellung eines Übertragungsvorgangs anhand der Trogfläche (rot) bzw. des Oberflächendrucks (schwarz) gegen die Zeit für ein PVFc-P2VP Diblock Copolymer mit einem Molekulargewicht von $M_{\text{P2VP}} = 6700 \text{ g mol}^{-1} + M_{\text{PVFc}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$. Der linke Bereich des Graphen zeigt den Anstieg des Oberflächendrucks (scharz) bei gleichzeitiger Reduktion der Fläche (rot). Es wurde ein Siliziumwafer zweimal eingetaucht und es wurden somit 3 Monolagen übertragen. Die Pfeile markieren die Bewegungsrichtung des Wafers zur Wasseroberfläche und die Boxen heben den Zeitpunkt und die Fläche des Filmübertrags hervor. Da bei dem ersten Eintauchvorgang kein Film übertragen wird ist keine Box vorhanden. Der Inset beschreibt die erhaltene Flächenreduktion des Troges durch den Eintauchvorgang und den zugehörigen Mittelwert über alle Dipvorgänge.

Eine weitere Methode zur Analyse des übertragenen Films ist durch die Röntgenreflektometrie gegeben. Dazu wird der Wafer auf einen Feststoffprobenhalter in das *Bruker D8 advance* eingelegt und mit dem in Kapitel 5.5 beschriebenen Verfahren vermessen. Die Reflektivitäten sind in Abbildung 10.3 für verschiedene Oberflächendrücke (links) und Dipgeschwindigkeiten (rechts) gezeigt. Es zeigt sich

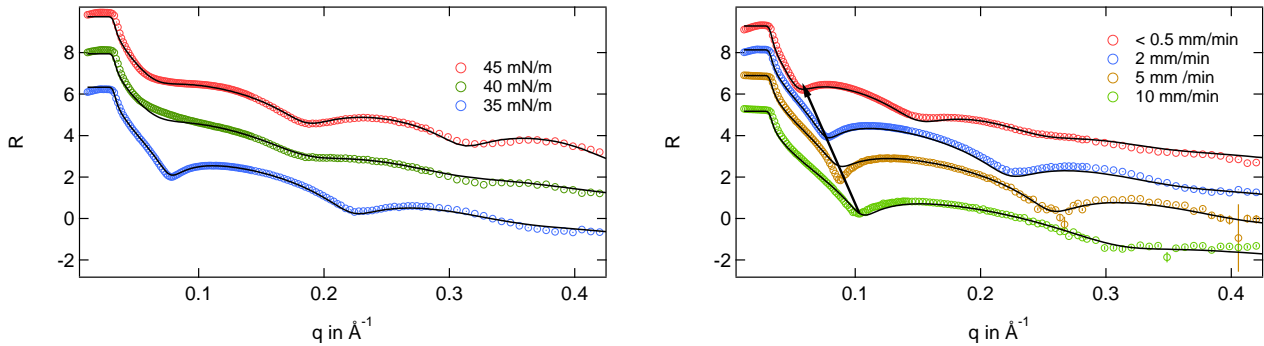
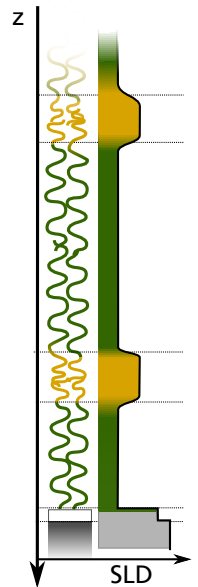


Abbildung 10.3.: Reflektivitäten einer PVFc-P2VP Monolage auf einem festen Substrat für verschiedene Oberflächendrücke (links) und für verschiedene Übertragungsgeschwindigkeiten (rechts). Je langsamer die Übertragung stattfindet und je größer der Oberflächendruck desto dicker ist der zu erwartende Film auf dem Siliziumwafer, wie der reduzierte Abstand der Fringes zeigt.

eine direktes Anwachsen der Schichtdicken, wenn der Oberflächendruck bei der die Übertragung stattfindet erhöht ist. Diese Beobachtung ist mit den Ergebnissen aus Kapitel 9 in guter Übereinstimmung. Für eine detaillierte Analyse wird mittels *MotoFit* ein Modell erstellt und die Parameter analog zum vorherigen Kapitel angepasst, dabei variiert die Zahl der Parameter mit der Anzahl der Schichten. Neben den Parametern der Reflektivität der Totalreflexion, der Subphasenelektronendichte ρ_{sub} , der Oberflächenelektronendichte ρ_{top} und dem Untergrund der Streuung, sind die freien Parameter bei dieser Betrachtung: Die Schichtdicke d und die Rauigkeit σ der einzelnen Schichten. Die Elektronendichten wurden durch die Messung auf der flüssigen Oberfläche nach oben auf $\rho_{\text{PVFc}} = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ und $\rho_{\text{P2VP}} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ festgesetzt. Die Anzahl der Schichten auf dem Silizium-Substrat wurde aufgrund der Anzahl der Eintauchvorgänge N_{dip} festgesetzt, da jedes Eintauchen bzw. Herausziehen die Anzahl der Schichten N_{layer} um 1 erhöht, wobei die y-Struktur des Films jeweils zwei gleichartige Schichten aufeinander aufsetzt und die Schichtdicke der Kontaktschicht nahezu verdoppelt wird, daher gilt $N_{\text{layer}} = 1 + 2 \cdot N_{\text{dip}}$. Ein Schema des verwendeten Modells der Mikrophasenseparation entlang der z-Achse ist in nebenstehender Abbildung gezeigt. Neben dem Modell des Diblock Copolymeren wurde die zugehörige Elektronendichte und die vorhandene Rauigkeit berücksichtigt. Im unteren Teil sind der Siliziumwafer und der darauf natürlich vorkommende Film SiO_2 eingezeichnet.



10.4 PVFc-P2VP

Die Monolagen des PVFc-P2VP werden in der kondensierten Phase, bei einem Oberflächendruck von $\Pi = 35 \text{ mN m}^{-1}$ auf den Wafer, übertragen. Die Kompressionsisothermen sind in Abbildung 10.4 dargestellt und der angefahrne Übertragungsdruck ist markiert. Die Übertragungsgeschwindigkeit beträgt $v_{\text{trans}} = 1 \text{ mm min}^{-1}$. Dazu werden die Barrieren mit $v_{\text{Barriere}} = 3 \text{ mm min}^{-1}$ bewegt und der Oberflächendruck bei der Übertragung beträgt $\Pi_{\text{trans}} = 35 \text{ mN m}^{-1}$. Die Übertragungsrate kann aus der Flächenänderung des Langmuirtrogs berechnet werden. Die Flächendifferenz ist in Abbildung 10.5 für jeden der Tauchschritte gezeigt. Bedingt durch die manuelle Herstellung der Wafer durch Schneiden mittels Diamantschneider aus einem runden Siliziumwafer mit 18 cm Durchmesser, kann die

effektive Fläche des Wafers um bis zu 15 % variieren. Für eine Reflektometriemessung ist es notwendig, dass eine effektive Breite von 20 mm und eine Länge von 20 mm nicht unterschritten wird. Die maximale Eintauchtiefe des Wafers beträgt 40 mm bzw. 56 mm in der Breite. Somit ist die minimale Größe des Wafers durch die Spezifikationen des Reflektometers begrenzt und die daraus resultierende Oberfläche von $A_{\text{wafer}} = 800 \text{ mm}^2$, dabei wird die Seitenfläche des Wafers $d < 1 \text{ mm}$ vernachlässigt. Zur besseren Übersicht wird die Flächenänderung für jedes der PVFc-P2VP Diblock Copolymere getrennt gezeigt. Dabei fällt auf, dass die Flächenänderung teilweise starken Schwankungen unterliegt und die Datenpunkte unterhalb der minimalen Flächenmarkierung liegen. Diese Abweichungen zeigen, dass die Transferrate nicht kontinuierlich über alle hergestellten Proben erhalten bleibt und die Filme nicht kontinuierlich übertragen wurden.

Diese Proben werden im Weiteren nicht betrachtet. Mit steigender Anzahl an Dipvorgängen kann eine Abnahme der übertragenen Fläche beobachtet werden. Eine Begründung dafür liegt in der zunehmenden Rauigkeit der Oberfläche, die ein homogenes Übertragen der Monolage verhindert und mit jeder weiteren Monolage zunimmt, bis keine eindeutige Grenzschicht mehr vorhanden ist. Für eine detaillierte Oberflächenanalyse wurden AFM Messungen aufgenommen.

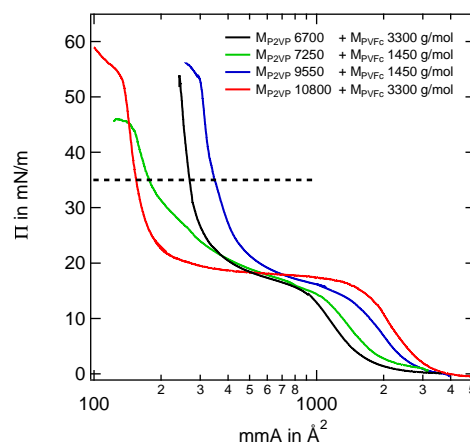


Abbildung 10.4.: Kompressionsisotherme von PVFc-P2VP. Der markierte Oberflächendruck wurde für die Übertragung eingestellt.

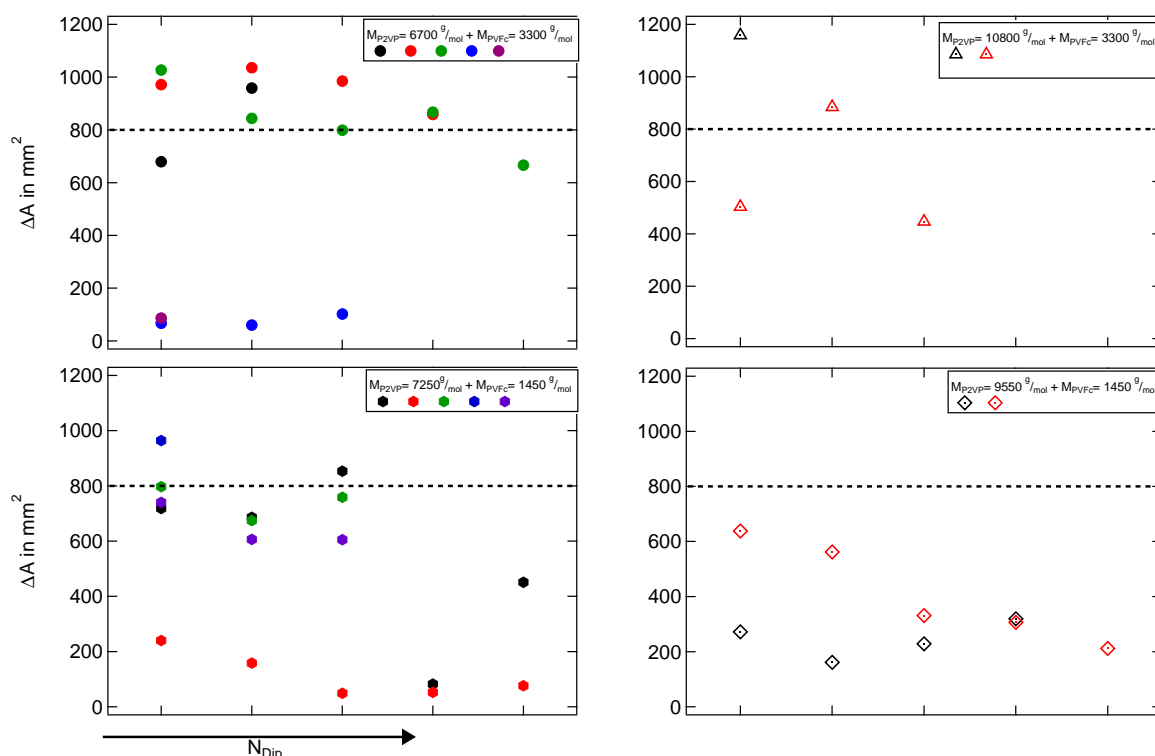


Abbildung 10.5.: Übersicht der Flächenänderung der einzelnen Tauchvorgänge des Langmuir-Blgett Verfahrens für PVFc-P2VP. Die einzelnen Graphen beschreiben jeweils eine Gruppe der Polymere. Die Markierung beschreibt die Oberfläche die jeder bei jedem Wafer mindestens benetzt wird. Die x-Achse beginnt bei dem ersten Herausziehen des Wafers und für jeden weiteren Schritt wird ein weiterer Datenpunkt gezeigt.

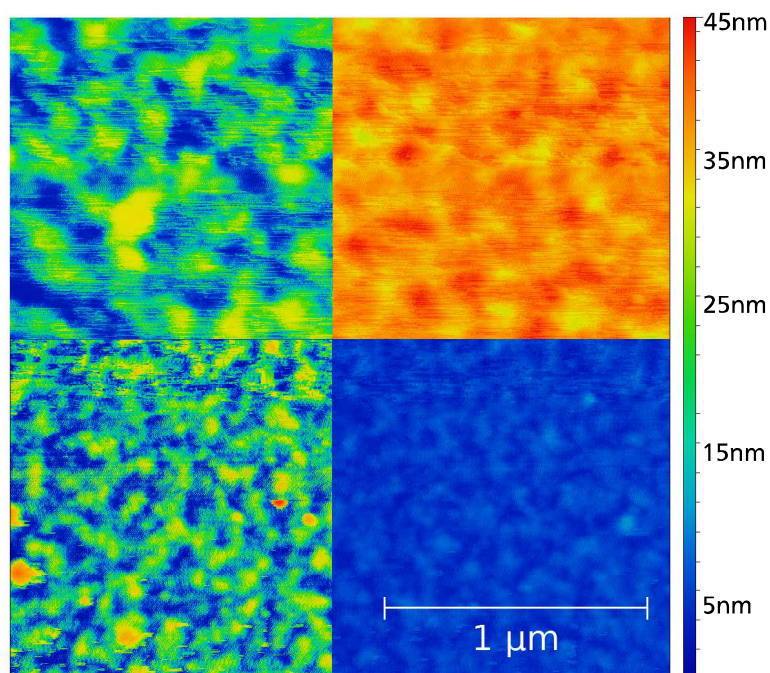


Abbildung 10.6.: AFM Aufnahmen der Oberflächenstruktur des PVFc-P2VP Multilayers in verschiedenen Falschfarbenbildern. Das obere Doppelbild zeigt einen Wafer nach 3 Dipvorgängen, was einem idealen Übertrag von 5 Monolagen entspricht. Die unteren Bilder zeigen einen Wafer nach einem Eintauchvorgang, was einer übertragenen Monolage entspricht. Die rechten Bilder wurden auf die Farbskala am rechten Rand normiert, während die linken Bilder zum besseren Kontrast normiert wurden, wodurch den Farben der linken Darstellung keine vergleichende Aussage zugeschrieben werden kann.

Mittels der AFM Aufnahmen kann die Oberflächenstruktur lokal vermessen und analysiert werden. Dabei wird über einen Referenzpunkt auf dem Substrat, auf dem sich kein Film befindet, die absolute Höhe des Films bestimmt. In Abbildung 10.6 werden zwei Wafer mit einer bzw. fünf Monolagen desselben Diblock Copolymers mit einem Molekulargewicht von $M_{P2VP} = 10\,800\text{ g mol}^{-1} + M_{PVFc} = 3300\text{ g mol}^{-1}$ verglichen. Die einfache Monolage zeigt eine Schichtdicke von $d = 6,3\text{ nm}$ und eine Rauigkeit von $\sigma^2 = 0,57\text{ nm}$. Die Multilayerstruktur wurde mit 3 Dipvorgängen erzeugt, was einem Erwartungswert von 5 Monolagen entspricht. Eine Profilanalyse der AFM Aufnahme zeigt eine mittlere Filmdicke von $d = 38,6\text{ nm}$ bei einer Rauigkeit von $\sigma^2 = 6,3\text{ nm}$. Dabei zeigt sich, dass durch eine gemeinsame Normierung der Amplitude, die Schichtdicke der Monolagen um die Anzahl der Schichten zunimmt. Die Oberflächenstruktur besitzt eine Rauigkeit die mit Anzahl der Monolagen steigt. Die Oberfläche zeigt periodische Strukturen, die in Abbildung 10.7 als Profil dargestellt sind. Die laterale Größe, entlang der x-Achse, beschreibt für die einzelne Monolage eine mittlere Breite von $(100 \pm 40)\text{ nm}$, während die mehrlagigen Systeme eine Leichte Verringerung der Breite aufzeigen. Die Amplituden des Profils zeigen für die einzelne Monolage eine Rauigkeit von $0,54\text{ nm}$, die für ein System aus fünf Monolagen um ein Vielfaches anwächst $1,31\text{ nm}$.

Für eine detaillierte Untersuchung entlang der z-Achse des Wafers, wird die Röntgenreflektometrie verwendet. Für eine Probenreihe sind die Reflexionsintensitäten in Abbildung 10.8 gezeigt. Die Kurven zeigen alle eindeutige Fringes, die für eine Abschätzung der Gesamtschichtdicke verwendet werden. Es ist bereits mit bloßen Auge ersichtlich, dass die Länge der Periode der Fringes mit der Anzahl der übertragenen Schichten abnimmt, wie durch vorherige Messverfahren bereits vermutet. Die Modellbildung erfolgte mit einem Mehrschichtmodell nach Parrat, wie es von MotoFit bereitgestellt wird. Dabei wird zusätzlich zu der Anzahl der Polymermonolagen eine Schicht SiO_2 angepasst um die natürliche Oxidschicht des Siliziumwafers zu berücksichtigen. Die freien Parameter werden empirisch angepasst und beschreiben neben der Schichtdicke auch die Rauigkeiten der einzelnen Schichten. Die maxima-

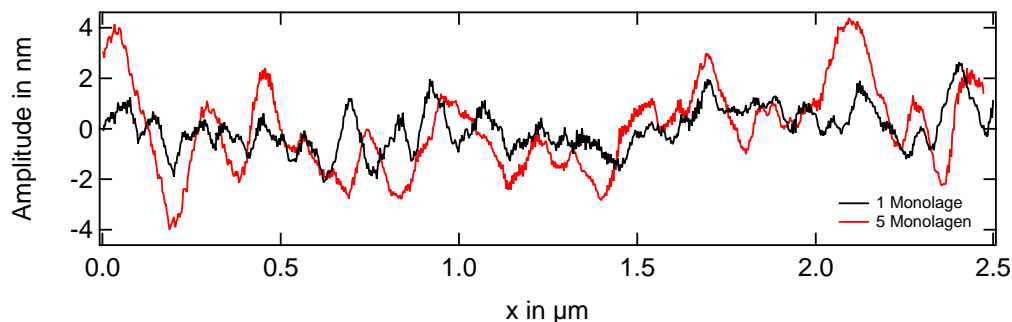


Abbildung 10.7.: Profil der AFM Bilder aus Abbildung 10.6. Die Kurven wurden zur Vergleichbarkeit um die mittlere Amplitude subtrahiert, so dass nur die absolute Abweichung gezeigt wird. Das kurzwellige Rauschen auf der Profilkurve ist auf Messartefakte der Apparatur zurückzuführen und wird keiner physikalischen Bedeutung beigemessen.

len Streulängendichten wurden für die Schichten Polyvinylferrocen auf $\rho_{e, \text{PVFc}} = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ und für Vinylpyridin auf $\rho_{e, \text{P2VP}} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ festgesetzt. Die Siliziumoxidschicht hat, nach Tolan^[130] eine Streulängendichte von $\rho_{e, \text{SiO}_2} = 18,9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ und $\rho_{e, \text{Si}} = 20,1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ für das Siliziumsubstrat. Wie

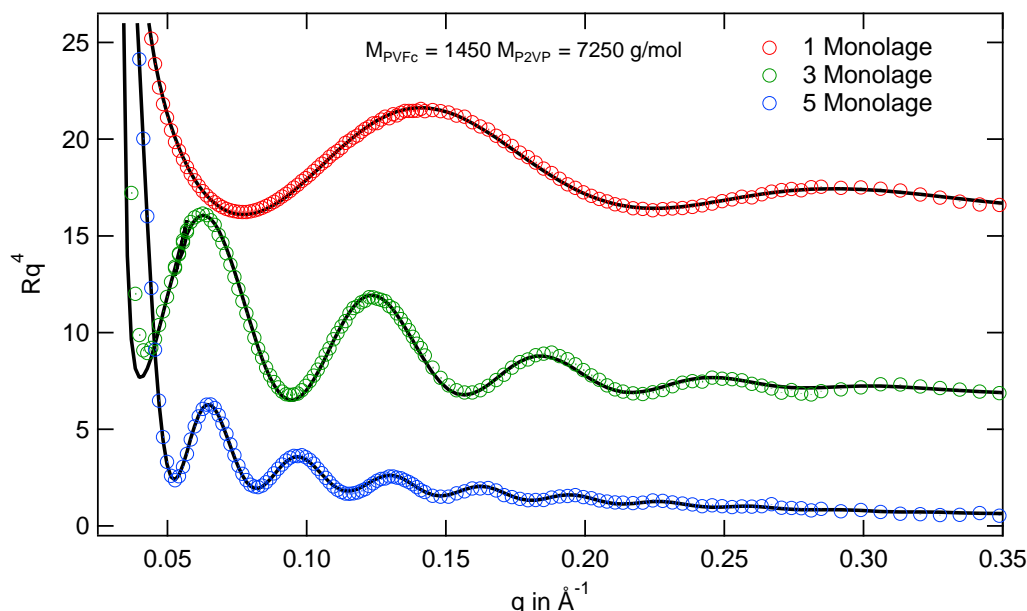


Abbildung 10.8.: Reflektivitäten der PVFc-P2VP Mehrschichtsysteme. Die Kurven wurden zur besseren Sichtbarkeit entlang der y-Achse verschoben. Die Legende gibt die Anzahl an übertragenen Monolagen auf dem jeweiligen Wafer an. Die schwarzen Kurven zeigen die Reflexionskurve der Modellbildung.

aus der AFM-Aufnahmen ersichtlich ist, zeigt die Oberfläche eine ungleichmäßige Struktur. Diese große Rauigkeit verursacht im Modell der Reflektometrie Probleme, da die Grenzen der Schichten nur schlecht festzulegen sind und verschwimmen, wodurch die zugehörigen Parameter schwer anzupassen sind. Die vorliegenden Modelle werden mit einer hohen Rauigkeit betrachtet, was zu einer starken Variation der Elektronendichte führt. Das betrachtete Kriterium ist hierbei eine gleichbleibende Gesamtfilmdicke auf dem Substrat.

Eine Übersicht über die Gesamtfilmdicke ist in Abbildung 10.9 gezeigt. Alle gemessenen Proben zeigen eine lineare Abhängigkeit, wie AFM-Aufnahmen bereits vermuten lassen. Die gezeigten Linien entsprechen dem mittleren Wachstum pro Monolage, welches durch lineare Regression ermittelt wurde. Aufgrund der Unterschiede in der Gesamtkettenlänge der einzelnen Proben erhöht sich die Steigung mit wachsender Kettenlänge. Bedingt durch die großen Rauigkeiten, die aus den Inhomogenitäten des Films resultieren,

sind die erhaltenen Werte der einzelnen Schichten starken Schwankung unterlegen und es werden im Folgenden die Gesamtschichtdicken betrachtet. Die gemessene Schichtdicke des Films kann direkt mit

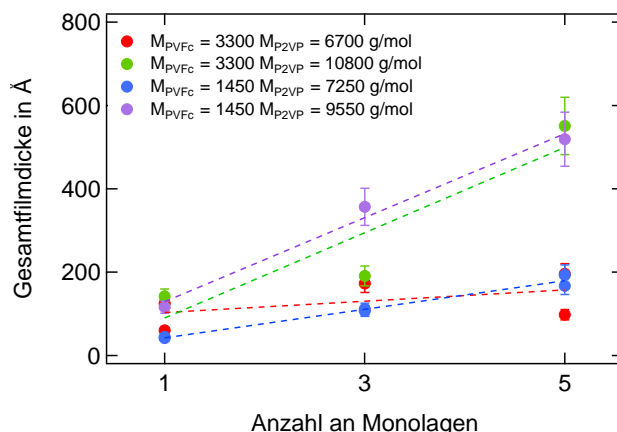


Abbildung 10.9.: Gesamtschichtdicke der unoxidierten Filme in Abhängigkeit von der Anzahl der übertragenen Monolagen. Die eingezeichneten Geraden beschreiben die mittlere Zuwachsrate der Filmdicke.

der zugehörigen Schichtdicke an der flüssig/Gas Grenzfläche aus Kapitel 9 assoziiert werden und zeigen eine gute Übereinstimmung, wie Abbildung 10.10 zeigt. Die Messpunkte zeigen in Abhängigkeit der P2VP-Kettenlänge einen linearen Verlauf, dessen zu erwartende Schichtdicke sich durch das Verhalten an der flüssigen Grenzfläche bestätigt. Ein direkter Vergleich der Schichtdicke des unoxidierten Films mit der Schichtdicke der flüssigen Oberfläche zeigt ein leichtes Absinken der Schichtdicke durch die Übertragung. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der Verdunstung der Subphase die beim Transfer übertragen wird. Lediglich bei sehr großen und sehr kleinen Polymerlängen ist die übertragene Schichtdicke dicker als auf der flüssigen Subphase. Bedingt durch die große Sensitivität der Filmdicke auf die Oberflächenspannung und die inselartige Struktur die sich auf dem festen Substrat ausbildet, kann die erzeugte Struktur so stark beeinflusst werden, dass die Messung der absoluten Schichtdicke auf festem Substrat einen zu niedrigen Wert ausgibt. Ein Indiz dafür ist die geringe Transferrate, die eine wesentlich dünnere übertragene Monolage aufzeigt als die anderen Proben. Durch die Langmuir-Blodgett Technik kann der

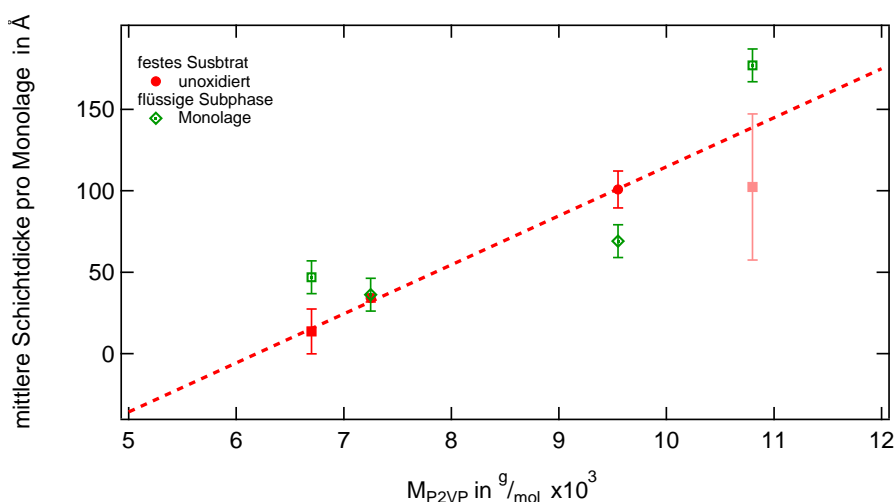


Abbildung 10.10.: Übersicht über die mittlere Schichtdickenzunahme pro Monolage der PVFc-P2VP Polymere mit verschiedenen Kettenlängen. Die quadratischen Symbole stammen von Proben mit einem P2VP-Molekulargewicht von $M_{PVFc} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$, die Kreise $M_{PVFc} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$. Die letzten Datenpunkte wurden aufgrund der großen Fehlerbalken nicht weiter betrachtet.

Film sowohl in der Monolage als auch in der Multilage von der flüssigen Subphase auf das feste Substrat

übertragen werden, zeigt jedoch eine Inselbildung und starke Inhomogenitäten, wodurch eine definierte Monolage nicht nachgewiesen werden kann. Die Ursache dieser Inselbildung ist auf die geänderte Dynamik in drei Dimensionen zurückzuführen, während die Mikrophasenseparation an der flüssig/Gas Grenzfläche eine lamellare Ordnung bevorzugt, wird durch die Übertragung einer Monolage auf das feste Substrat die Bewegung der Filme in entlang der z-Achse ermöglicht. Das Ziel einer Monolage ist die Minimierung der freien Energie, durch die dritte Dimension wird für die gegebene Zusammensetzung der Blockcopolymer eine Mizellenstruktur bevorzugt, die eine Krümmung in den übertragen Monolagen verursacht, die zu den gemessenen Inselstrukturen führt.

10.4.1 Oxidation von Filmen auf festem Substrat

Die im vorherigen Abschnitt gemessenen Filme wurden nun mittels Ioddampf oxidiert. Die genaue Prozedur wurde zu Beginn des Kapitels beschrieben. Die so erhaltenen Filme wurden mittels Röntgenreflektometrie vermessen. Die Reflektivitäten der Filme sind in Abbildung 10.11 gezeigt. Die erhaltenen

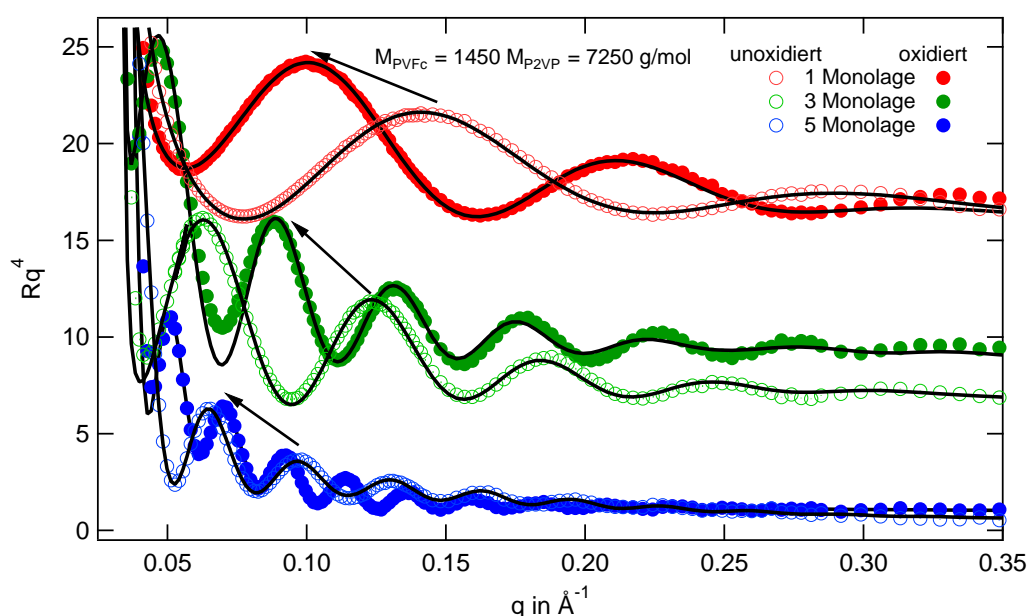


Abbildung 10.11.: Reflektivitäten der oxidierten PVFc-P2VP Mehrschichtsysteme. Die Kurven wurden entlang der y-Achse verschoben. Zwecks Hervorheben der Unterschiede werden die unoxidierte und oxidierte Kurve gezeigt. Die Verkürzung der Fringes wurde mittels Pfeilen markiert. Für alle Kurven wurde die zugehörige Modellfunktion eingezeichnet.

Reflektivitäten beschreiben ebenfalls ein Mehrschichtsystem und weisen im Vergleich zu den vorherigen dieselben Charakteristika auf. So zeigt sich bei den Kurven, für die eine hohe Rauigkeit festgestellt wurde diese auch nach der Oxidation. Die Modellbildung basiert auf dem vorherigen Modell und die freien Parameter sind auf die Schichtdicke bzw. die Rauigkeiten beschränkt. Die erhaltene Modellfunktion ergibt, wie die Graphen andeuten, eine ähnliche Beschreibung der Rauigkeit für die jeweiligen Systeme, während die Schichtdicken ein Wachstum zeigen. Da eine Beschreibung mittels Mehrschichtmodell nicht möglich ist, besteht die Vermutung, dass die untersuchte Probe keine definierte mehrlagige Struktur aufweist. Aus diesem Grund wird das verwendete Modell auf eine Schicht reduziert und lediglich die Gesamtfilmdicke mit einer mittleren Elektronendichte betrachtet. Die so erhaltenen Schichtdicken werden vergleichend in Abbildung 10.12 gezeigt. Das zu erwartende lineare Schichtdickenwachstum pro Monolage scheint sich für alle gemessenen Filme zu bestätigen. Sowohl für das oxidierte wie auch das unoxidierte System wird eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke pro Monolage beobachtet. Der Einfluss der Oxidation kann durch einen direkten Vergleich der Steigungen in Abhängigkeit der Blocklänge erfolgen, wie er in Abbildung 10.13 dargestellt ist. Die so erhaltene relative Zunahme der Schichtdi-

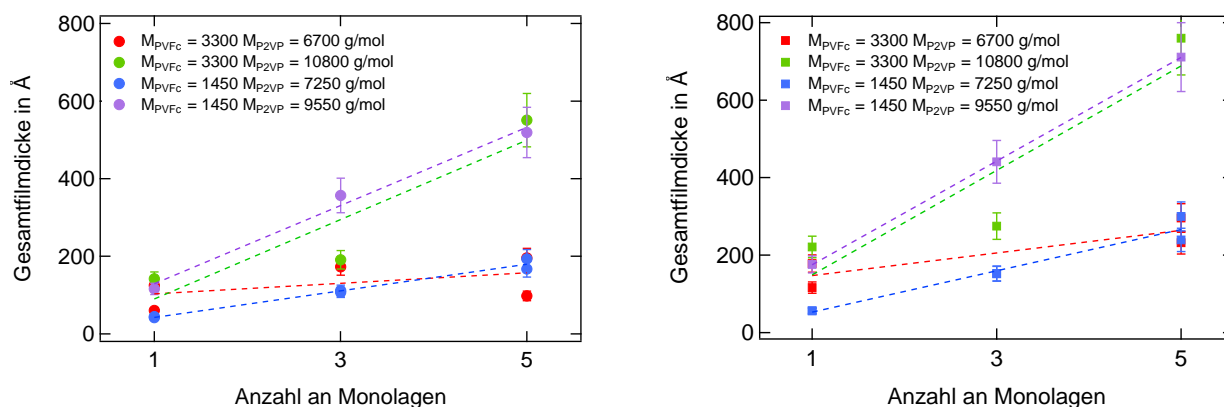


Abbildung 10.12.: Addition der Einzelschichtdicken des Mehrschichtsystems für den jeweiligen Probensatz vor (links) und nach der Oxidation (rechts). Das linke Bild entspricht Abbildung 10.9.

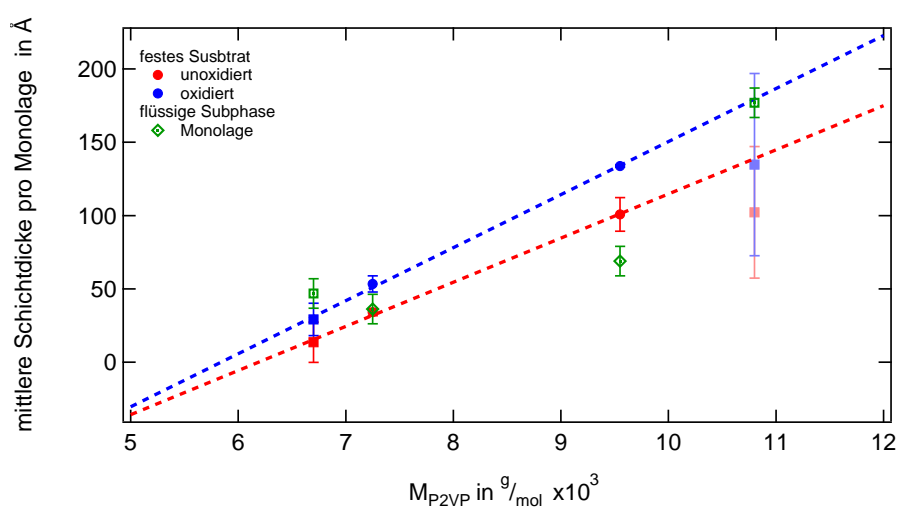


Abbildung 10.13.: Übersicht über die mittlere Schichtdickenzunahme pro Monolage der PVFc-P2VP Polymere mit verschiedenen Kettenlängen, die Quadrate entsprechen $M_{P2VP} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ und die Kreise $M_{P2VP} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$. Die letzten Datenpunkte wurden aufgrund der großen Fehlerbalken nicht weiter betrachtet.

cke beträgt 16,7%, wenn die Steigungen des Geradenverlaufs aus Abbildung 10.13 betrachtet wird. Die Ursache für die lineare Abhängigkeit liegt in der vermuteten Einlagerung von Molekülen der Iodatmosphäre in die Kette des P2VP. Diese Vermutung kann aufgrund des Anstiegs in der Streulängendichte der einzelnen Lagen bestätigt werden, jedoch reichen die Daten nicht aus um eine quantitative Analyse der eingebrachten Iodmenge durchzuführen, da die Korrelation der Fehler der Modellparameter keine detaillierte Analyse der Streulängendichte einzelner Schichten ermöglichen.

10.5 PFS-P2VP

Die in Abschnitt 9.4 gezeigten Blockcopolymeren wurden analog zu den vorher vorgestellten PVFc-P2VP Diblock Copolymeren untersucht. Die Übertragung mittels Langmuir-Blodgett Technik wurde bei einer Oberflächenspannung von $\Pi_1 = 35 \text{ mN m}^{-1}$ und $\Pi_2 = 40 \text{ mN m}^{-1}$ durchgeführt. Das untersuchte Blocklängenverhältnis beträgt $M_{PFS} = 17300 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{P2VP} = 13200 \text{ g mol}^{-1}$ für die hier vorgestellten Filme. In Abbildung 10.14 ist der Transfervorgang für einen Film gezeigt der aus fünf Monolagen besteht. Die Transferfläche für jeden Schritt liegt bei $\Delta A \approx 400 \text{ mm}^2$, was zu einer Transferrate von $T_r = 0.5$ entspricht. Die erhaltenen Filme wurden mittels Röntgenreflektometrie und AFM-Messungen untersucht. Die AFM-Aufnahmen sind in Abbildung 10.15 für eine bzw. drei Monolagen gezeigt. Die

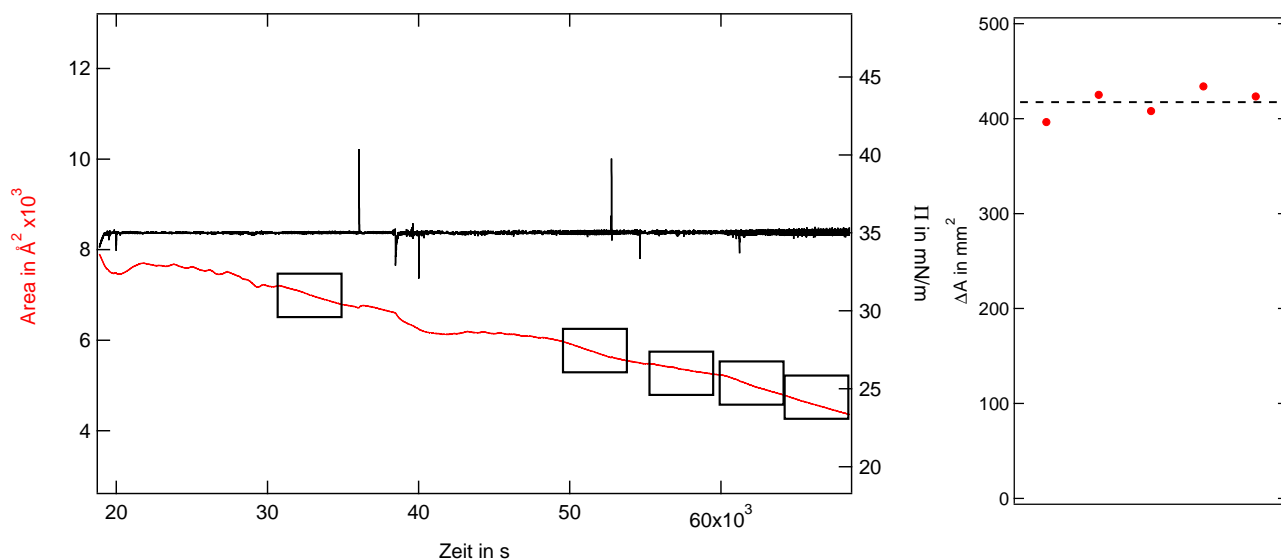


Abbildung 10.14.: Links: Übertragungsfunktion einer PFS-P2VP Monolage von der flüssigen Subphase auf ein festes Substrat. Die roten Datenpunkte entsprechen der zeitabhängigen *mean molecular area*, während die schwarze Kurve die gemessene Oberflächenspannung referenziert. Rechts: Flächenänderung ΔA des Langmuirtrogs für jeden Schritt eines Eintauchvorgangs zur Erzeugung eines Films mit fünf Monolagen.

erhaltenen Bilder zeigen inselartige Strukturen mit einem Durchmesser von $d \approx 100$ nm, die sich zu größeren Konglomeraten ausbilden. Eine Profilanalyse ergibt eine Höhe von $h_{35} = (15,5 \pm 2,3)$ nm für die erste Monolage, die bei einer Oberflächenspannung von $\Pi = 35$ mN m⁻¹ übertragen wurden.

Durch Übertragung weiterer Monolagen wird die Struktur weiter erhöht und es bilden sich mehrstufige Inselstrukturen, deren Gesamtfilmdicke linear anwächst dabei jedoch auch an Rauigkeit zunimmt, wodurch die Oberfläche bzw. eine die Grenzschicht zwischen den Monolagen stark streut und dadurch eine inhomogene Schicht entsteht. Ein Profilschnitt in Abbildung 10.16, der um die Amplitude subtrahiert wurde, zeigt die Rauigkeit der Oberfläche für eine bzw. drei Monolagen. Wird eine Monolage übertragen, ist eine recht gleichbleibende Rauigkeit zu erkennen, die von Lücken, durch Minima gekennzeichnet, unterbrochen wird. Wird die Anzahl der Monolagen erhöht, so entstehen große Inselstrukturen, die sich auf der Oberfläche verteilen und ein periodisches Profilbild erzeugen, die eine Dicke von $\Delta d \approx 20$ nm ergeben.

Wird der Übertragungsdruck auf $\Pi = 40$ mN m⁻¹ erhöht, so verändert sich der erhaltene Film dahingehend, wie Abbildung 10.15 zeigt, dass die Inselstrukturen bei einer Monolage auf eine Höhe von $h_{40} = (28,4 \pm 6,5)$ nm anwachsen. Werden weitere Monolagen übertragen, so kann nur sehr vereinzelt ein weiteres Anwachsen der Monolage beobachtet werden. Durch die Übertragung der nächsten Schicht werden die Lücken der vorhandenen Monolage geschlossen und es entstehen nur vereinzelt weitere Lagen, die sich auf den vorhandenen aufbringen lassen. Die Profilsicht, in Abbildung 10.16 zeigt eine gleichbleibende Rauigkeit, von $\Delta d = 10$ nm für die untersuchten Monolagen, die bei einer Oberflächenspannung von $\Pi = 40$ mN m⁻¹ übertragen wurden. Eine Steigerung der Oberflächenspannung, während der Übertragung der Monolage von einem flüssigen auf ein festes Substrat, beeinflusst die stattfindende Mikrophasenseparation zur Minimierung der freien Energie, was zu einer stärkeren Krümmung der Oberfläche führt. Eine Modellbildung kann bedingt durch die große Rauigkeit nicht erfolgreich durchgeführt werden, wodurch auf eine Abschätzung mittels Abstand der Fringes zurückgegriffen wird. Für die Gesamtfilmdicke des Films, der bei $\Pi = 35$ mN m⁻¹ übertragen wurde, kann ein Wert von $d_1 = 23$ nm für die einzelne Monolage und für die Multilage $d_2 = 63$ nm abgeschätzt werden, was mit den Daten der AFM Messungen gut übereinstimmt. Die Filme, die bei $\Pi = 40$ mN m⁻¹ übertragen wurden, besitzen eine Gesamtfilmdicke von $d_1 = 28$ nm bzw. $d_2 = 26$ nm, was die Theorie der vervollständigten Monolage aus den AFM Messungen unterstützt und von den Werten her nur leicht unter den Absolutwerten der AFM Aufnahmen liegt.

Die Ergebnisse der Reflektometriemessungen sind in Abbildung 10.17 gezeigt und beschreiben eine un-

strukturierte Oberfläche, die auf sehr große Rauigkeiten und inhomogene Monolagen schließen lässt. Durch die Veränderung des Blocklängenverhältnisses wird eine lamellare Mikrophasenseparation, die durch die Kristallisation eines Teilblocks verhindert wird, wodurch die Erzeugung eines mikrophasenseparierten lamellaren Multilagenfilms mit einem PFS-P2VP Diblock Copolymer nicht möglich ist.

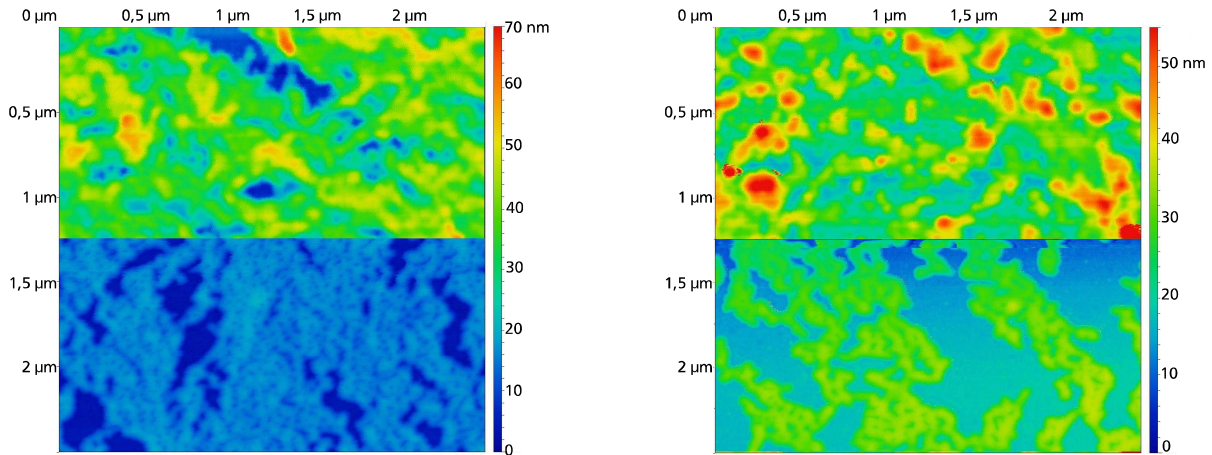


Abbildung 10.15.: Oben: AFM Aufnahmen des übertragenen Films mit einer Monolage (unten) und drei Monolagen (oben) bei einem Übertragungsdruck von $\Pi = 35 \text{ mN m}^{-1}$ (links) und $\Pi = 40 \text{ mN m}^{-1}$ (rechts). Die Farbskala wurde für beide Wafer in der jeweiligen Abbildung identisch normiert.

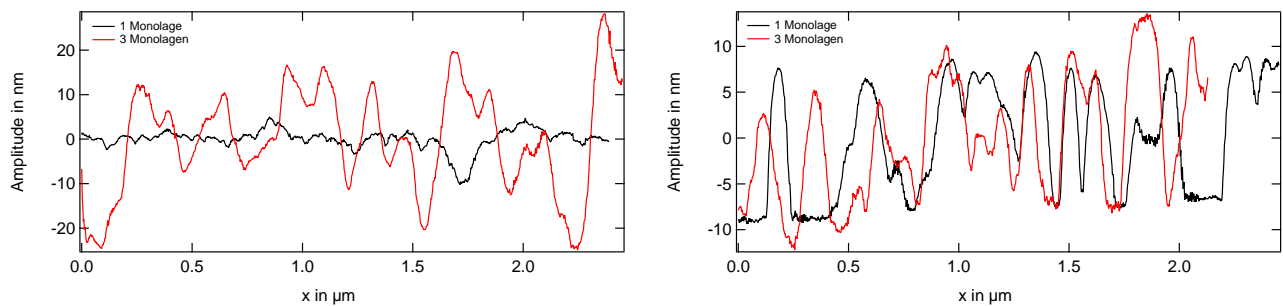


Abbildung 10.16.: Unten: Profilschnitt der jeweiligen Wafer für beide Bildteile, subtrahiert um die mittlere Filmdicke.

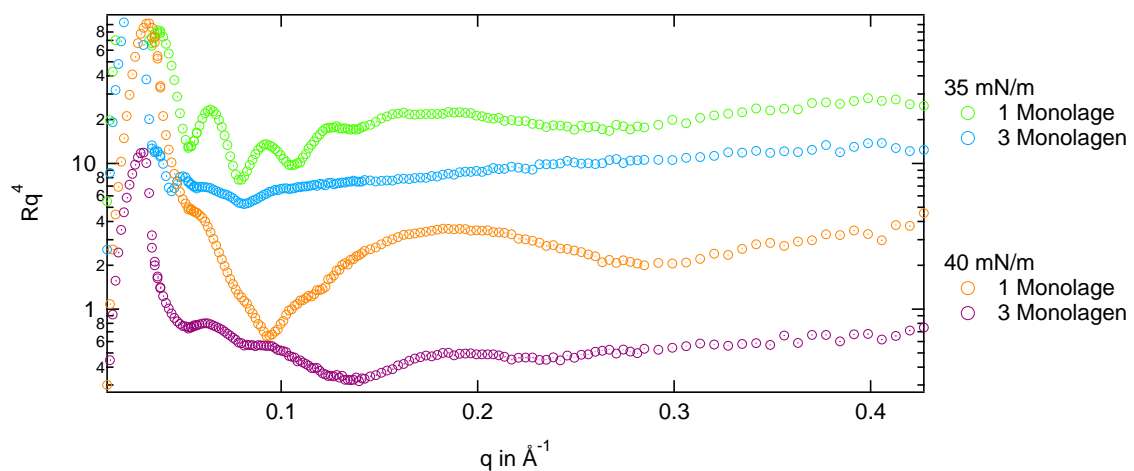


Abbildung 10.17.: Reflektometriemessungen der gezeigten PFS-P2VP Diblock Copolymere auf festem Substrat. Die Kurven wurden zur besseren Sichtbarkeit entlang der y-Achse verschoben.

10.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Übertragung der Monolagen von der flüssigen Subphase auf das feste Substrat vorgestellt. Für die vorliegenden PVFc-P2VP wurde dabei sowohl der Transfer optimiert, wie auch die Geschwindigkeit der Übertragung. Es konnte gezeigt werden, dass die Übertragung viele Parameter enthält, deren Einfluss auf den Film signifikant sind. Ein wichtiger Parameter scheint die relative Länge des hydrophoben Ankers an der Gesamtpolymerlänge zu sein, da die Transferrate für kurze Ketten ein stabileres Ergebnis gezeigt hat, wenn der hydrophobe Anker eine größere Länge besitzt und so den Film an der flüssig/Gas Grenzfläche stabilisiert.

Eine Analyse der Oberflächen der übertragenen Filme wurde mittels AFM durchgeführt. Die vermessenen Monolagen konnten in eine absolute Höhe umgerechnet werden. Die so erhaltene Abhängigkeit kann linear auf die Anzahl der übertragenen Monolagen zurückgeführt werden. Die so erhaltenen Filmdicken konnten dabei direkt mit den Schichtdicken der Röntgenreflektometrie bestätigt werden. Jedoch zeigte sich sowohl in der AFM Aufnahme als auch in der Röntgenreflektometrie eine inhomogene Struktur, was zu einer großen Rauigkeit der aufgenommenen Oberflächen führt. Die gemessene Rauigkeit verhält sich dabei analog zu der Schichtdicken und steigt mit Anzahl der übertragenen Monolagen. Die Oberflächen zeigen hierbei eine inselartige Struktur, was die koordinierte Übertragung von weiteren Monolagen bereits ab der ersten Schicht erschwert und dazu führt, dass die Koordination der Filme zueinander mit jeder Monolage weiter reduziert wird. Auf dieser Basis kann die laterale Struktur als inselförmig bestätigt werden, wie sie von *Kraska et al.* ^[65] für flüssige Oberflächen postuliert wurde.

Der Prozess der Oxidation mittels Iodatmosphäre konnte für die PVFc-P2VP Filme erfolgreich durchgeführt werden und der Einfluss der Oxidation auf die übertragenen Diblock Copolymere untersucht werden. Durch das Iod wird der Ferrocenkomplex oxidiert und zeigt eine höhere Schichtdicke als im unoxidierten Film. Durch diesen Prozess wird die Gesamtschichtdicke des Films vergrößert, wobei die Rauigkeiten keine signifikante Änderung aufweisen. Ein direkter Vergleich der Schichten zeigt ein lineares Anwachsen der Schichten um 16,7 % in Abhängigkeit von der P2VP-Kettenlänge.

Die PFS-P2VP Filme zeigen bei der Übertragung ein deutlich anderes Verhalten als die PVFc-P2VP Filme. Die Übertragungsrate ist bedingt durch die im vorherigen Kapitel beschriebene Kristallisation stark beeinträchtigt und findet nur sehr unvollständig statt. Die AFM-Aufnahmen der erzeugten Filme zeigen eine inhomogene Struktur, die eine Inselbildung aufweist. Diese Lücken werden durch weitere Monolagen geschlossen, es entsteht jedoch niemals ein homogener Film. Die starke Inhomogenität zeigt in der Profilanalyse ein lineares Wachstum, das der Dicke einer Monolage entspricht bei gleichzeitiger Steigerung der Rauigkeit. Diese Beobachtung wird durch Reflexionsexperimente und das daraus gebildete Modell bestätigt. Die Filme zeigen neben einer Struktur, die den Amplituden der AFM-Aufnahmen entspricht eine starke Rauigkeit, die einen inhomogenen Film zu Grunde legt und die Analyse mittels Mehrschichtmodell verhindert. Wie die Reflektometriemessungen und die AFM Aufnahmen zeigen, gibt es keine geordnete Struktur an der Oberfläche die einer Monolage entspricht. Da sich dieser Prozess für das hier gezeigte Diblock Copolymer, aufgrund der Kristallisation des PFS-Blocks, als schwer analysierbar und reproduzierbar herausstellt, wurde von einer Oxidation bzw. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften abgesehen.

Teil IV.

Magnetismus



11 Magnetismus kristalliner Ferrocene und Ferrocensalze

In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften des reinen Ferrocens und der erzeugten Ferrocensalze untersucht. Als Grundlage wird dabei die Basis des magnetischen Momentes vorgestellt, die das reine Ferrocen besitzt. Im Folgenden wird die Wirkung der Oxidation auf das magnetische Moment der kristallinen Struktur untersucht. Als zweiter Schritt im Polymerisationsprozess wird das Vinylferrocen, mit verschiedenen Oxidationsgraden, untersucht.

11.1 Magnetische Aspekte von Ferrocen in der Literatur

Die ersten theoretischen Betrachtungen zum Magnetismus wurden von *Dyatkina et al.* [49] durchgeführt, dabei wurde die Aufspaltung der Spinorbitale in aromatischen Komplexen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung und des Jahn-Teller-Effekts als Grundlage genommen. Es wurde eine Anisotropie der magnetischen Kopplungskonstanten, des g-Faktors vorhergesagt, was zu einer orientierungsabhängigen Veränderung des magnetischen Momentes führen kann. So wurde für verschiedene eisenhaltige Cyclopentadienylring-Kombinationen, deren Unterschied in den angehängten Endgruppen liegt, im Mittel eine Magnetonenzahl von $N = 2,34 \pm 0,04$ berechnet. Diese Berechnungen wurden von *Gray et al.* [54,123] experimentell für verschiedene Ferroceniumsals bestätigt. Der Einfluss des Jahn Teller Effekts auf die magnetische Suszeptibilität wurde von *Engelmann et al.* untersucht [35]. Dabei wurden verschiedene Metallocene verglichen, ein Auszug der Ergebnisse ist in Tabelle 11.1 gezeigt. Die Erkennt-

Tabelle 11.1.: Tabelle der elektronische und magnetische Eigenschaften eisenhalter Cyclopentadienyl-Verbindungen. Spalte (b) zeigt den Grundzustand und Spalte (c) die Elektronenkonfiguration. Die Anzahl ungepaarter Elektronen ist in Spalte (d) und die daraus resultierende Magnetonenzahl in Spalte (e) gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse wurden aus [54] entnommen.

Verbindung	(b)	(c)	(d)	(e)	exp. Ergebnisse
$\text{Fe}^{3+}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^-$	$^6S_{5/2}$	$3d^9 4s^2 4p^6$	1	1,73	2,34 [54]
$\text{Fe}^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^-$	5D_4	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	0

nis, dass die Bahnmomente von den elektronischen Kristallfeldern unterdrückt werden, bestätigt dabei die Annahmen von *Dyatkina et al.* [49] und *Gray et al.* [123]. Die Kopplungskonstanten wurden anhand einiger Bi(Ferrocen) Mischungen von *Hendrickson et al.* [90] untersucht und die berechnete Anisotropie des Lande Faktors wurde für g_{\perp} bestätigt. In einigen Fällen wurde für g_{\parallel} ein stark reduzierter Wert gefunden, was auf eine schnelle Austauschwechselwirkung der Fe^{3+} mit den unoxidierten Fe^{2+} zurückgeführt wurde. In seiner Arbeit hat *M. Appel* mittels inelastischer Neutronenstreuung einen Langefaktor von $g = 2,05 \pm 0,01$ für oxidiertes Poly(Vinylferrocen) gefunden [9]. Eine mögliche Erklärung ist, dass die gemessene Anisotropie des g-Faktors im Ferrocenium stärker ist, da das Elektron durch die Polymerkette im Poly(Vinylferrocen) stärker delokalisiert ist.

Die Gruppe *Steiner et al.* haben bei der Oxidation mit Methylgruppen verbundenem Ferrocen (PO) eine Magnetonenzahl von $N=2,31$ beobachten können [106]. Weiterhin wurden 9,10-di((2-ferrocenyl)vinyl)anthrazen (FC) und 2,2'- cis,trans-di((2-ferrocenyl)vinyl)biphenyl (PB) untersucht, bei denen Iod hinzugegeben wurde um das passende Verhältnis der Oxidation zu erreichen. Die erhaltenen Magnetonenzahlen sind in Tabelle 11.2 aufgeführt. Diese Messungen wurden von *Hendrickson et al.* ebenfalls für Ferroceniumtriiodid und Biferrocensalze durchgeführt [90].

Tabelle 11.2.: Tabellarische Darstellung der effektiven magnetischen Momente verschiedener Ferrocenverbindungen bei einem Oxidationsverhältnis von 50% und 100% wie sie von Steiner et al. bestimmt wurden. Die Momente wurden auf eine Ferroceneinheiten normiert.

Sample	N 50%	N/ 100%
PO		2.32
FC	1.40	2.31
PB	2.24	2.56

11.1.1 Magnetische Suszeptibilität von Ferrocen

Die positive magnetische Suszeptibilität ist durch den elektronischen Zustand des Ferrocens bestimmt. Dabei ist der Eisenkern des Ferrocens im Fe^{2+} Oxidationszustand, einem diamagnetischen Signal zuzuordnen. Oxidiert man den Eisenkern zu einer Fe^{3+} Konfiguration, so ist das gemessene Signal in der Suszeptibilität paramagnetisch. Die dazu notwendige Abgabe eines Elektrons wird mittels eines Oxidationspartners durchgeführt. Um den Einfluss des Oxidationspartners zu unterscheiden werden zwei verschiedene Substanzen verwendet, magic blue und Iod, beide sind in Abbildung 11.1 gezeigt. Die



Abbildung 11.1.: Strukturformel der Oxidationsmittel magic blue (links) und Iod (rechts). Mittig: Fotografische Abbildung der verschiedenen Probe von links nach rechts: Ferrocen + Iod; unoxidiertes Ferrocen; Ferrocen + magic blue

einzelnen Substanzen sind über alle vermessenen Temperaturbereiche diamagnetisch. Dabei wurden sowohl Vinylferrocen (VFc) als Monomer, wie auch Poly(Vinylferrocen) (PVFc) vermessen. Um den Einfluss des Probenhalters bzw. der Kapsel abzuschätzen wurde eine Leermessung durchgeführt. Die temperaturabhängigen Suszeptibilitätskurven sind in Abbildung 11.2 dargestellt. Das angelegte Feld betrug für alle Messungen $B = 5000 \text{ Oe}$ bzw. $0,5 \text{ T}$. Zur Parametrisierung wurde eine konstante Funktion verwendet, da der diamagnetische Anteil keine Temperaturabhängigkeit aufweist.

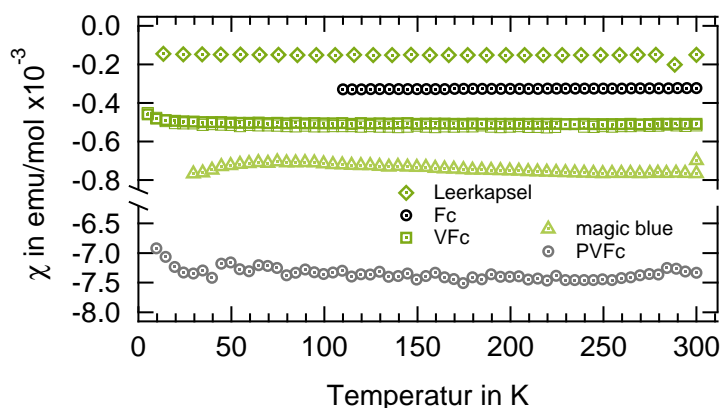
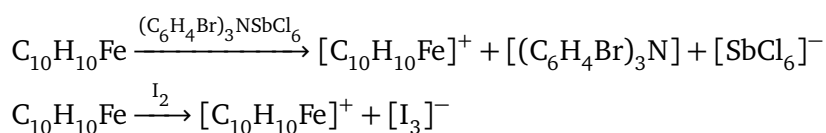


Abbildung 11.2.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität der unoxidierten Monomere und Homopolymere (VFc und PVFc) bzw. der Oxidationspartner (magic blue)

Der Einfluss des Probenhalters ist aufgrund des gleichbleibenden Messaufbaus für alle vermessenen Pulverproben identisch und wird daher direkt bei der Behandlung der Rohdaten subtrahiert. Unoxidiertes Ferrocen zeigt eine magnetische Suszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = (-3,24 \pm 0,30) \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ und liegt damit im Rahmen der Messgenauigkeit der in der Literatur gemessenen Werte von $\chi_{\text{mol}} = -3,22 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ [106]. Das verwendete Oxidationsmittel, magic blue, besitzt ebenfalls eine mittlere diamagnetische Suszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = (-7,66 \pm 0,77) \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, wozu in der Literatur kein Referenzwert genannt wird. Die Messung zeigt mit sinkender Temperatur einen leichten Anstieg, was auf ein paramagnetisches Signal zurückzuführen ist. Unterhalb einer Temperatur von $T < 70 \text{ K}$ sinkt die Kurve ab und erreicht den Ausgangswert bei $T = 300 \text{ K}$. Die Ursache hierfür liegt im Sauerstoff, der in Probe eingeschlossen wird und bei tiefen Temperaturen in eine paramagnetische flüssige Phase wechselt. Sinkt die Temperatur unter $T < 50 \text{ K}$ bildet sich eine feste Sauerstoffphase und wird antiferromagnetisch. Siehe dazu Kapitel 12.3.2, wo dieses Problem eingehender diskutiert wird.

Für den Oxidationsprozess werden die unoxidierte Probe und der Oxidationspartner stöchiometrisch in THF bzw. Dichlormethan gelöst und gerührt. Nach einer Stunde wird das Lösemittel unter Vakuum abgezogen und die so erhaltene Substanz ist eine Mischung aus Oxidationsmittel und oxidierten ferrocenhaltiger Probe. Die dabei ablaufende Oxidation kann durch folgende Gleichung beschrieben werden



Das veränderte Ferrocen lässt sich an der Farbe des Pulvers erkennen, wie in Abbildung 11.1. Dabei ist die unoxidierte Ferrocenprobe als orange kristalline Pulvermenge zu beschreiben und die oxidierte Phase eine dunkelgrüne bis schwarze feste Substanz [14]. Magnetometriemessungen zeigen eine paramagnetische temperaturabhängige Suszeptibilität, wie sie in Abbildung 11.3 gegen die Temperatur aufgetragen ist.

In allen Kurven ist links die Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, wobei rechts die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen wird. Obwohl der Informationsgehalt beider Darstellungsformen nahezu identisch ist werden beide Darstellungen wie vorher präsentiert, da einzelne Effekte besser anhand der jeweiligen Darstellung verdeutlicht werden können. So ist im Beispiel von Abbildung 12.4 im linken Bild der Vergleich mit der unoxidierten bzw. rein diamagnetischen Probe möglich und es werden Sprünge oder statistische Messfehler bei tiefen Temperaturen deutlicher. Jedoch kann keine Unterscheidung der einzelnen Oxidationsverhältnisse untereinander gemacht werden. Hierzu wird die Darstellung der inversen Suszeptibilität gewählt, da hierbei der Kurvenverlauf einer paramagnetischen Suszeptibilität eine Gerade beschreibt. Etwaige vorhandene Abweichungen werden hervorgehoben und können gezielt betrachtet werden.

Eine leichte Krümmung der Messdaten ist ein Indiz für einen diamagnetischen Anteil, der im Vorfeld nicht vollständig korrigiert wurde. Dieses Phänomen kann vor allem bei Temperaturen nah an der Raumtemperatur auftreten, da die Messdaten hier sehr klein sind und in der inversen Darstellung starke Schwankungen aufweisen können. Zusätzlich können auch Rauscheffekte auftreten, wie in Abbildung 12.5 rechts zu sehen sind. Dieses Rauschen ist der geringen Stärke des Messsignals geschuldet und aus der Parametrisierung mittels Curie-Weiss-Gesetz ausgeschlossen.

Die in Abbildung 11.3 gezeigten diamagnetischen Kurven sind aus Abbildung 11.2 entnommen und die Suszeptibilität ist mit einer linearen Parametrisierung ermittelt worden. Die paramagnetischen Suszeptibilitäten werden in der linken Abbildung gegen die Temperatur und in der rechten Darstellung invers gegen die Temperatur dargestellt. In beiden Darstellungen kann der gesamte Temperaturbereich von einem Curie-Weiss Gesetz, aus Gleichung 6.13, gut beschrieben werden. Die Daten wurden bereits um den Anteil der diamagnetischen Suszeptibilität korrigiert.

Eine Analyse der oxidierten Ferrocen Mischungen ergibt, für die mit magic blue oxidierten Ferrocenprobe, eine Magnetonenzahl von $N_{(\text{Fc} + \text{magic blue})} = 1,32 \pm 0,20$. In der Literatur wird ein Wert von $N = 2,6$

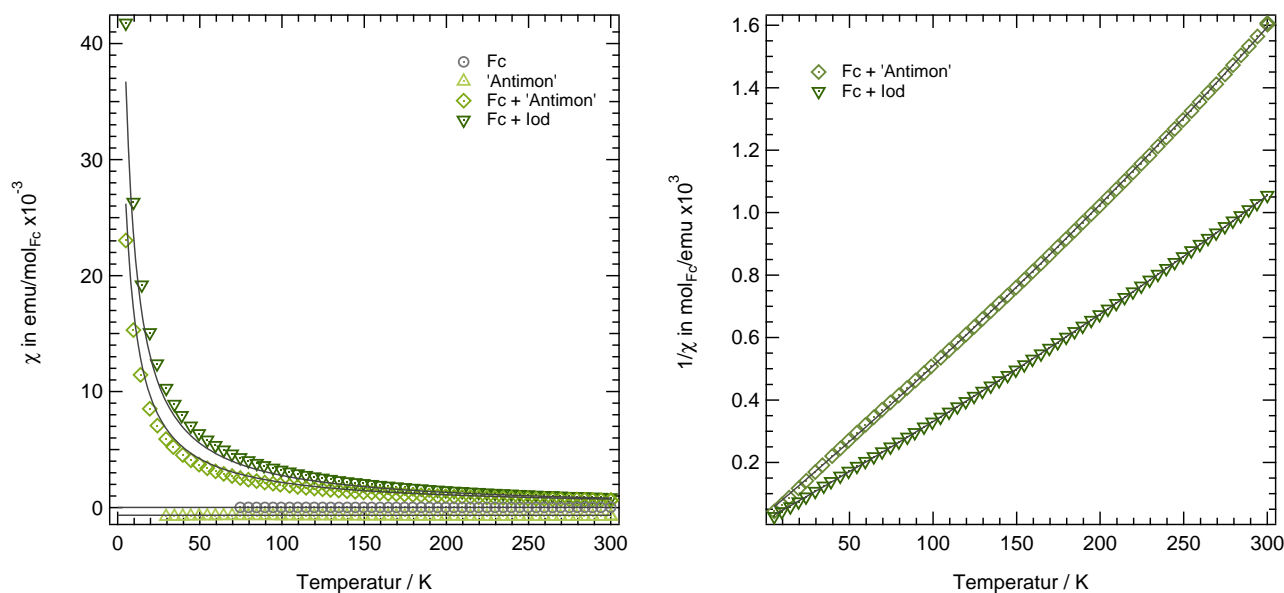


Abbildung 11.3.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten von Ferrocen, Oxidationsmitteln und den beiden Reaktionspartnern nach der Oxidation. Links Suszeptibilität gegen Temperatur und rechts ist die inverse Suszeptibilität aufgetragen inklusive der jeweiligen Parametrisierungen.

angegeben [25]. Die Angabe des Magnetonenzahl wurde auf ein Molekül Ferrocen normiert. Bei der untersuchten Probe von Ferrocen und magic blue wurden ein Oxidationsverhältnis der Ferrocene von 50 % angestrebt, wodurch der erhaltene Wert im Erwartungsbereich der Messung liegt.

Die Ferroceniumiodidmischung wurde auf einen Oxidationsgrad von 100 % ausgelegt und zeigt eine Magnetonenzahl von $N = 1,56 \pm 0,50$ pro Ferrocen, was unterhalb der berechneten Magnetonenzahl eines oxidierten Ferrocenmoleküls liegt. In der Literatur beschreibt *Mulay et al.* eine Reduktion der Anisotropie durch die molekulare Umgebung des Ferrocens, wodurch sich eine reduzierte Magnetisierung ergibt. Eine ähnliche Beobachtung wird von *Gray et al.* beschrieben, wo eine Reduktion der Magnetisierung in Abhängigkeit der Kristallstruktur auftritt.

11.2 Magnetische Suszeptibilität von Ferroceniumtriiodid₃ - FcI_3

Ferroceniumtriiodid ist als eine der stabilsten Verbindungen von Iod und Ferrocen bekannt, siehe Kapitel 7.2, wobei weitere Mischungsverhältnisse von FcI_x beobachtet wurden [97]. In der vorliegenden Arbeit wurde Ferroceniumiodid und Ferroceniumtriiodid vermessen. Für beide Proben konnte eine paramagnetische Suszeptibilität festgestellt werden, siehe Abbildung 11.4. Dabei wurden die Signale auf ein Mol Ferroceniumiodid bzw. Ferroceniumtriiodid normiert. Aufgrund des starken Paramagnetismus wurde FcI_3 als Referenzprobe vermessen um eine gleichbleibende Qualität der Messdaten zu gewährleisten. Wie Abbildung 11.4 zeigt. Eine Analyse mittels erweiterter Curie-Weiss Funktion ergibt eine Magnetonenzahl von $N_{(\text{FcI})} = 1,56 \pm 0,50$ für FcI und $N_{(\text{FcI}_3)} = 2,34 \pm 0,23$ für FcI_3 . Ein Vergleich mit der Literatur von *Gray et al.* für FcI_3 bestätigt mit $N = 2,34 \pm 0,12$ die gemessene Magnetonenzahl des Ferroceniumtriiodid [54].

Ferrocen zeigt durch die Oxidation mit magic blue eine Magnetonenzahl von $N_{(\text{Fc} + \text{magic blue})} = 1,32 \pm 0,20$, durch Einwaage der Reaktionspartner wurde ein Oxidationsverhältnis von 50 % angestrebt, was zu einer Magnetonenzahl von $N_{(\text{Fc} + \text{magic blue})} = 2,64 \pm 0,04$ führt und im Rahmen des Literaturwertes von *Gray et al.* für oxidiertes Ferrocen liegt [54]. Die Magnetonenzahl von Ferroceniodid konnte nicht durch Literaturwerte bestätigt werden. Eine Übersicht in Tabelle 11.3 zeigt, dass sich die gemessenen Werte gut in die vorhandenen Magnetisierungen einordnen lassen.

Die gemessene Weiss-Konstanten Θ liegen bei $\Theta_{\text{Fc} + \text{magic blue}} = -3,6 \text{ K}$, $\Theta_{\text{Fc} + \text{magic blue}} = -3,3 \text{ K}$ und Θ_{FcI_3}

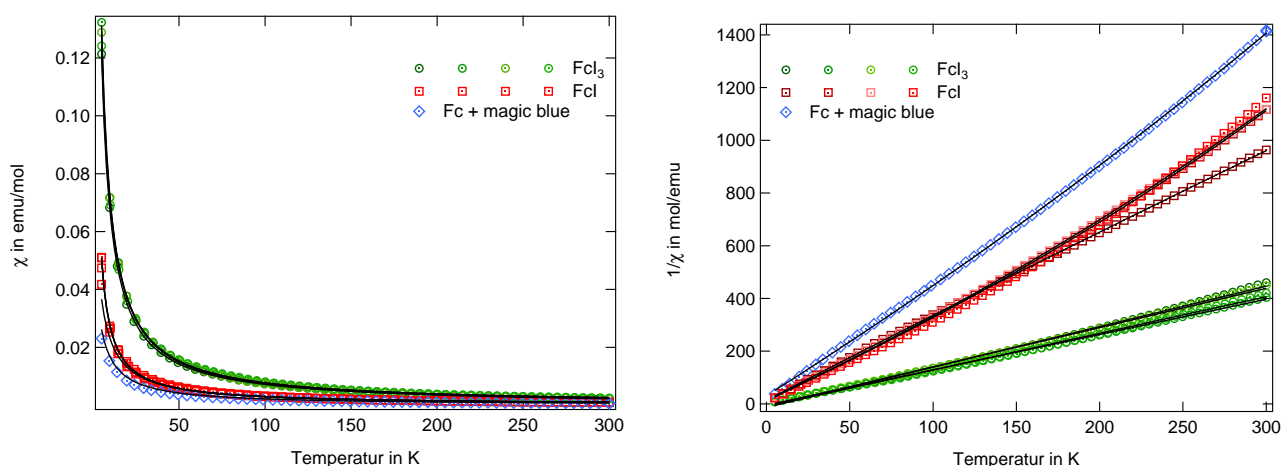


Abbildung 11.4.: Temperaturabhängige Suszeptibilität der Ferroceniumiodid Verbindungen für FcI_3 bzw. FcI .

Tabelle 11.3.: Übersicht der gemessenen Magnetoneinheiten der oxidierten Ferrocene mit verschiedenen Oxidationspartnern bzw. Mischungsverhältnissen.

Probe	Oxidationsgrad	N	Θ in K
Fc + magic blue	50%	$1,32 \pm 0,20$	-3,6
FcI	100%	$1,56 \pm 0,50$	-3,3
FcI_3	100%	$2,34 \pm 0,23$	-1,0

$= -1,0$ K. Diese leicht negative Weiss-Temperatur lässt auf eine schwach-antiferromagnetische Kopplung schließen, die in Abhängigkeit von verwendeten Oxidationsmittel an Stärke zu variieren scheint, wie es von *Togni et al.* für verschiedene Oxidationsmittel untersucht wurde^[129] und von *Sporer et al.* für Ferrocen mit unterschiedlichen Stickoxiden erweitert wurde^[124]. Für diese Arbeit wird die Weiss-Temperatur nicht weiter beachtet, da die Messungen bei einer variablen Temperatur aufgenommen wurden und eine zeitliche Verzögerung zwischen gemessener Temperatur und realer Proben temperatur auftritt, die ca. $\Delta T = 3$ K beträgt. Der direkte Vergleich der Suszeptibilitäten zeigt den Einfluss der molekularen Umgebung auf das magnetische Moment des Ferrocens. Der Einfluss der strukturellen Ordnung wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

11.2.1 Untersuchung von strukturellen Ordnungseffekten auf die magnetischen Suszeptibilitäten von FcI_3

Aufgrund der kristallinen Struktur des Ferroceniumtriiodids und der daraus resultierenden möglichen Wechselwirkung der einzelnen magnetischen Zentren wird in der Literatur von *Ando et al.* eine antiferromagnetische Kopplung erwartet^[8], die im folgenden Abschnitt untersucht werden wird. Hierzu werden feldabhängige Magnetisierungsmessungen an Ferroceniumiodid und Ferroceniumtriiodid bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die aufgenommenen feldabhängige Magnetisierungsmessungen sind im Abbildung 11.5 dargestellt. Der gezeigte Kurvenverlauf zeigt eine hohe Sättigungsmagnetisierung M_S , wohingegen keine signifikante Remanenzmagnetisierung erkennbar ist, siehe Abbildung 11.5.

Daher liegt die Annahme nah, dass die magnetische Suszeptibilität von Ferrocen paramagnetisch ist, da keine Restmagnetisierung erhalten bleibt, wenn das externe Magnetfeld abgeschaltet wird. Ein Vergleich mit *Ando et al.*^[8], siehe Abbildung 11.6, zeigt einen ähnlichen Verlauf für ein Blockcopolymer aus N-dodecylacrylamide (DDA) und Ferrocenylmethylacrylat (FcMA).

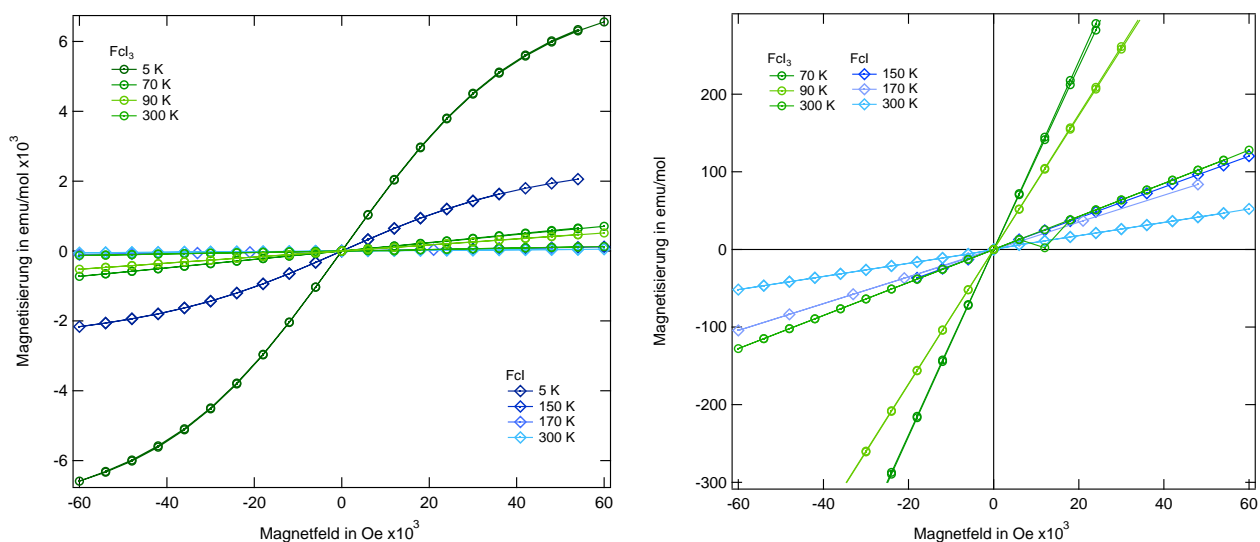


Abbildung 11.5.: Feldabhängige Magnetisierungsmessung für FcI_3 bzw. FcI bei verschiedene Temperaturen. Rechts wurde zur Verdeutlichung auf den Ursprung hereinskaliert.

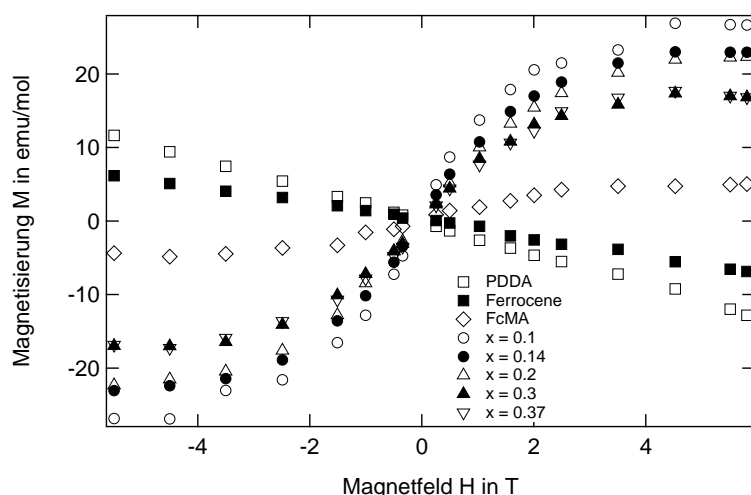
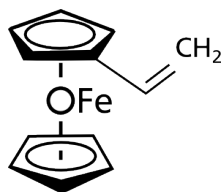


Abbildung 11.6.: Feldabhängige Magnetisierungsmessung von N-dodecylacrylamide (DDA) - ferrocenylmethylacrylat (FcMA) Blockcopolymeren in verschiedenen Blocklängenverhältnissen, extrahiert aus ^[8]

11.2.2 Vinylferrocen



Um die magnetischen Momente der Polymere vollständig verfolgen zu können wird die bisher untersuchte Ferrocenprobe um eine Vinylgruppe erweitert, da die betrachteten Blockcopolymere einen Polyvinylferrocenblock enthalten. Die Strukturformel des Vinylferrocen ist in nebenstehender Abbildung gezeigt. Wie bereits in Abbildung 11.2 gezeigt besitzt unoxidiertes Vinylferrocen lediglich eine diamagnetische Suszeptibilität. Nach Oxidation mittels der bereits erwähnten Oxidationsmittel wird die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität ermittelt.

Die Suszeptibilitätskurve ist in Abbildung 11.7 gezeigt, dabei ist zu beachten, dass die Suszeptibilität des Vinylferrocens eine Abhängigkeit von dem verwendeten Oxidationsmittel zeigt.

Die erhaltenen Suszeptibilitäten liegen für die mit Magic Blue oxidierte Vinylferrocenprobe bei 2.70 ± 0.3 und für die mit Iod oxidierte Probe bei 1.80 ± 0.2 . Was stark von den bereits ermittelten Werte für oxidiertes Ferrocen abweicht. Daher ist der Einfluss der Vinylgruppe auf die magnetische Suszeptibilität je nach verwendetem Oxidationspartner stark unterschiedlich, führt in allen vorliegenden Fällen zu einer

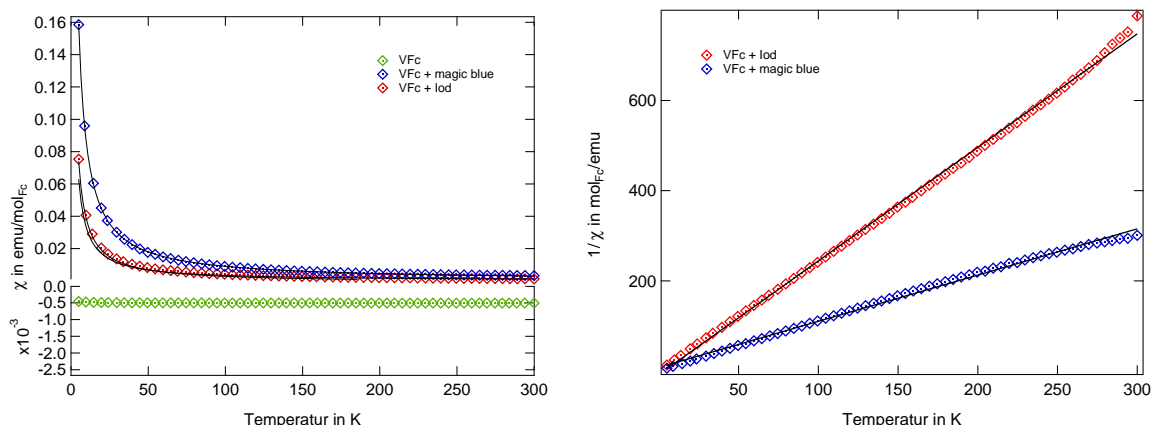


Abbildung 11.7.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten von Vinylferrocen mit verschiedenen Oxidationsmitteln und den beiden Reaktionspartnern nach der Oxidation. Links Suszeptibilität gegen Temperatur und rechts ist die inverse Suszeptibilität aufgetragen inklusive der jeweiligen Parametrisierungen.

paramagnetischen Suszeptibilität. Eine mögliche Ursache hierfür ist die sterische Hinderung der Oxidation aufgrund der Größe des Oxidationsmittels und der dadurch unvollständigen Oxidationsreaktion.

11.3 Zusammenfassung

Dieses Kapitel hat das Verhalten von Ferrocen und den daraus hergestellten Vinylferrocenen in verschiedenen Konformationen aufgezeigt, dabei wurde zu Beginn gezeigt, dass reines unoxidiertes Ferrocen eine rein diamagnetische Suszeptibilität besitzt. Dabei wurde ein Bereich von 300 K bis 5 K untersucht. Mittels Oxidation durch verschiedene Oxidationsmittel konnte der Eisenkomplex des Ferrocens von den $3d^6$ in einen $3d^5$ Zustand versetzt werden, wodurch ungepaarte Elektronen vorhanden sind, deren magnetisches Moment zu einer paramagnetischen Suszeptibilität führt. Eine leicht zugängliche Beobachtung ist die farbliche Veränderung des Probenmaterials von orange zu einer grünlich/bläulich schwarzen Substanz. Die durchgeführten Magnetisierungsmessungen konnten keinen Einfluss der Nahordnung auf die Gesamtsuszeptibilität des Systems, im Rahmen eines etwaigen ferromagnetischen Effekts, nachweisen.

Neben dem bekannten Ferroceniumtriiodid konnte die magnetische Suszeptibilität eines Ferroceniumiodidkristalls untersucht werden und die Magnetisierung konnte in die Reihe der oxidierten Ferrocensalze eingeordnet werden. Eine ferromagnetische Ordnung konnte für keine der untersuchten Ferrocensalze festgestellt werden.

Der Effekt der Oxidation von diamagnetischer zu paramagnetischer Suszeptibilität zu wechseln ist ebenfalls bei Vinylferrocen vorhanden, das als Vorstufe des Polymers Polyvinylferrocen untersucht wurde.

Die aufgenommenen Temperatur- und Magnetfeldabhängigen Suszeptibilitätskurven für Ferroceniumiodid und Ferroceniumtriiodid zeigen einen paramagnetischen Verlauf über weite Temperaturbereiche. Der Einfluss der molekularen Umgebung verursacht eine Differenz der Magnetisierung von Ferroceniumiodid zu Ferroceniumtriiodid. Durch die Zugabe von magic blue wird die Kristallstruktur des Ferrocens nicht signifikant verändert und es entsteht kein Mischkristall, sondern eine magic blue Kristallstruktur und ein kristallines partiell oxidiertes Ferrocen, das eine Magnetisierung von Ferroceniumiodid besitzt. Bei einer nicht stöchiometrischen Mischung wie Ferroceniumiodid sind geringere Magnetisierungen zu beobachten, für die in der Literatur kein Nachweis gefunden wird. Eine leicht negative Weiss Temperatur, konnte eine antiferromagnetische Suszeptibilität aufgrund der Messungenauigkeit nicht bestätigen.

Die durch die kristallinen Strukturen erzeugten Ordnungen und die daraus entstehenden Wechselwirkungen zwischen den Ferrocenmolekülen zeigen bei feldabhängigen Magnetisierungsmessungen für keine der vermessenen Temperatur eine starke Remanenz oder Koerzitivfeldstärke auf, was die Annahme bestätigt, dass es sich bei ferrocenhaltigen Strukturen um Paramagnete handelt, die ihre Magnetisierung

beim Abschalten des externen Magnetfeldes verlieren.

Für Vinylferrocen ist der Einfluss der molekularen Struktur auf die Oxidationsreaktion und die Suszeptibilität von den Oxidationspartnern und der sterischen Hinderung der Oxidationsreaktion abhängig.

12 Magnetische Suszeptibilität von ferrocenhaltigen Polymeren

In diesem Abschnitt wird die magnetische Suszeptibilität von ferrocenhaltigen Polymeren untersucht. Zu Beginn wird, als Vorstufe zum später behandelten Poly-(Vinylferrocen)-b-Poly-(2-Vinylpyridin) Blockcopolymer, die Polymerkette des magnetisch aktiven Polymerblocks untersucht. Alle Untersuchungen werden dabei am Pulver durchgeführt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die magnetischen Eigenschaften des dünnen Films auf einem festen Substrat eingegangen.

12.1 Polyvinylferrocene

Die Messung und Analyse von Polyvinylferrocen, im unoxidierten und oxidierten Zustand, erfolgt analog zu den im vorherigen Kapitel diskutierten Monomeren. Um dem Polymercharakter der Probe gerecht zu werden, wird eine Normierung auf eine Ferroceneinheit durchgeführt. Dabei wurde das Molekulargewicht der Kette mit $(10\,000 \pm 500) \text{ g mol}^{-1}$ angegeben, was bei einem Molekulargewicht des Monomers von $212,07 \text{ g mol}^{-1}$ einer Kettenlänge von 47 Monomereinheiten entspricht. Zur Verifikation der Suszeptibilität wurden zwei Proben Vinylferrocen und Poly(Vinylferrocen) mit verschiedenen Oxidationsmitteln präpariert und vermessen. Die Ergebnisse sind Abbildung 12.1 gezeigt. Die Pro-

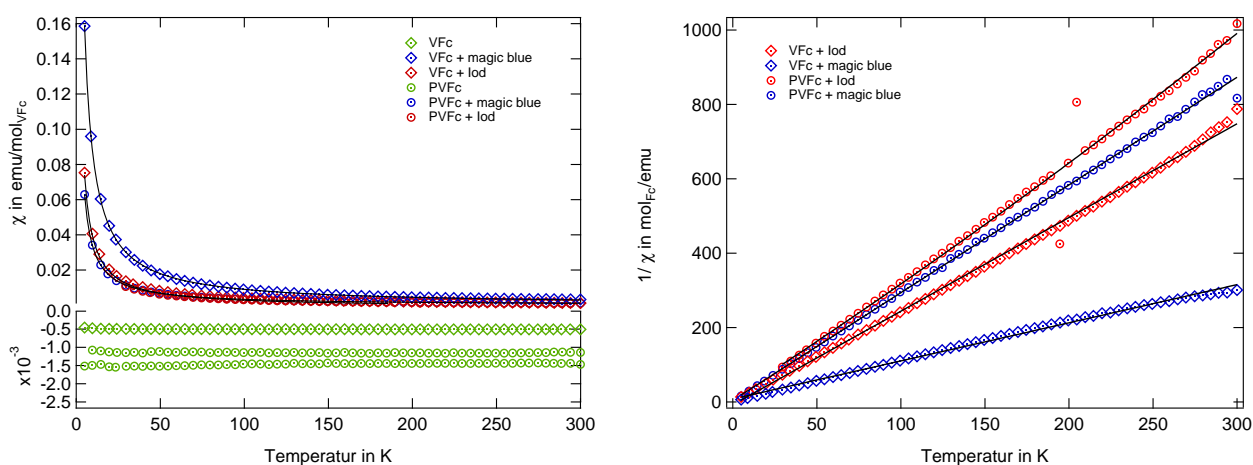


Abbildung 12.1.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten von Vinylferrocen und Polyvinylferrocen vor und nach der Oxidation mit magic blue und Iod normiert auf eine Monomereinheit Ferrocen. Links Suszeptibilität gegen Temperatur und rechts ist die inverse Suszeptibilität aufgetragen inklusive der jeweiligen Parametrisierungen.

ben des Vinylferrocen ohne Oxidationsmittel zeigen eine diamagnetische Suszeptibilität von $\chi_{\text{VFc}} = -5,07 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, während die Polymere eine Suszeptibilität von $\chi_{\text{PVFc}} = -1,16 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ bzw. $\chi_{\text{PVFc}} = -1,45 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ besitzen. Der Vergleich zwischen Monomer und Homopolymer würde nahelegen, dass die zu erwartende Suszeptibilität pro Ferrocenmonomer einen ähnlichen Wert ergibt. Die hier gezeigte Abweichung können verschiedene Ursachen haben. Die eingewogenen Massen besitzen einen Fehler von $\Delta m = 0,1 \text{ mg}$ aus der Messunsicherheit der verwendeten Feinwaage. Eine weitere Messgenauigkeit liegt in der Schwankungsbreite des SQUID-Signals, wie es in Kapitel 6.6.9 diskutiert wurde. Dieser Fehler liegt durch wiederholte Messungen an einer identischen Probe bei $\Delta\chi \approx 10\%$. Im Falle von Polymeren ist die Verteilung der Molekulargewichte entscheidend, welche mittels Gel-Permeations-Chromatographie, kurz GPC, bestimmt wurde. Da jedoch die Anzahl an Molekülen die zum Signal der

Suszeptibilität beitragen groß ist, wird die Verteilung der Molmassen vernachlässigt und der Mittelwert ist ausreichend. Diese Faktoren sind die Hauptfehlerquellen der Normierung auf eine Ferroceneinheit, daher wird im Folgenden den erhaltenen Messdaten ein Fehler von 10 % angerechnet.

Das oxidierte Vinylferrocen zeigt eine starke Abhängigkeit der Magnetonenzahl vom verwendeten Oxidationsmittel. Das magnetische Moment nach Oxidation mit Iod liegt bei $N = 1,80 \pm 0,20$, was dem Wert für vollständig oxidiertes Vinylferrocen im Rahmen des Messfehlers entspricht. Wird die Oxidation mit magic blue durchgeführt ergibt sich ein erheblich stärkeres magnetisches Moment von $N = 2,70 \pm 0,30$ pro mol Vinylferrocen. Die bisherigen Beobachtungen bestätigen dieses Verhalten für oxidiertes Ferrocene mit magic blue als Oxidationspartner nicht. Aufgrund der Signalstärke wird eine Verunreinigung der Probe durch Eisen nicht ausgeschlossen und im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Für die Proben von oxidiertem Poly(Vinylferrocen) liegen die erhaltenen Magnetonenzahlen pro Ferroceneinheit liegt bei $N = 1,57 \pm 0,01$ und $1,66 \pm 0,02$, die zugehörige Weiss Konstante von $\Theta = (-0,548 \pm 0,034) \text{ K}$ und $\Theta = (-0,494 \pm 0,009) \text{ K}$ werden aufgrund des Offset der Temperatur von 3 K nicht weiter betrachtet.

Die Abhängigkeit der Magnetonenzahl von dem Oxidationsverhältnis, in vergleichender Darstellung mit Ferrocen, ist in Abbildung 12.2 gezeigt. Die vermessenen Proben des Homopolymers waren vollständig oxidiert, daher kann keine Aussage über die magnetische Moment in Abhängigkeit von der Oxidation gemacht werden. Die Messdaten bei 10% gehören zu Ferrocen und wurden um die Messdaten für eine vollständige Oxidation erweitert. Durch die vergleichende Darstellung in Abbildung 12.2 kann kein

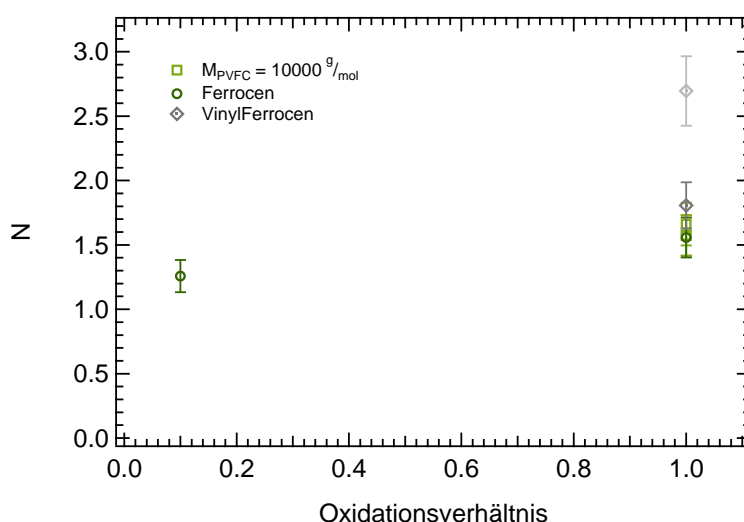


Abbildung 12.2.: Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von dem Oxidationsverhältnis normiert auf eine Monomeereinheit. Der hellgrau markierte Punkt ist der Messpunkt für Vfc + magic blue und wird im Weiteren nicht betrachtet.

Einfluss der Vinylgruppe bzw. der Polyvinylkette auf die magnetische Suszeptibilität des Ferrocens festgestellt werden. Die erhaltenen Magnetonenzahlen beschreiben im Rahmen der Messgenauigkeit das Ferrocen, Monomer Vinylferrocen und Poly(Vinylferrocen) bei vollständiger Oxidation mit magic blue und Iod.

12.2 Magnetismus in Polyvinylferrocen-b-Poly-2-vinylpyridin

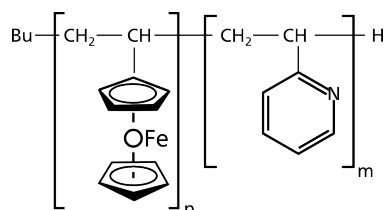


Abbildung 12.3.:
Polyvinylferrocen-b-Poly-(2-Vinylpyridin)

Im folgenden werden die bereits in Kapitel 9.3 verwendeten Probenreihen von Poly(Vinylferrocen)-Poly(2-Vinylpyridin) (siehe Abbildung 12.3) untersucht bei denen die PVFc-Kette jeweils konstant ist, während das Molekulargewicht des P2VP-Blocks systematisch variiert wird. Die erste Probenreihe besitzt ein Molekulargewicht von $M_{\text{PVFc}} \approx 1450 \text{ g mol}^{-1}$ und für die zweite Reihe wird $M_{\text{PVFc}} \approx 3300 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet. Eine Übersicht ist in Tabelle 9.1 gegeben. Die Proben wurden jeweils durch Zugabe von magic blue in Dichlormethan oxidiert und anschließend getrocknet, andere Oxidationsmittel werden explizit erwähnt. Dabei wurden verschiedene Oxidationsverhältnisse angestrebt. Eine unbekannte Größe ist die Ausfällung nach der Oxidation, da sich die Löslichkeit der Ferrocen reduziert und eine vollständige Reaktion aufgrund der sterischen Hinderung der Reaktionspartner unwahrscheinlich ist.

12.2.1 Reihe1 $M_{\text{P2VP}} = 3300 \text{ g/mol}$

Die erste Reihe der vermessenen Diblock-Copolymere besitzen eine P2VP-Blocklänge von $M_{\text{P2VP}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$. Die hier gezeigten Proben wurden in Pulverform vermessen, wobei der Anteil an Oxidationsmitteln so gewählt wurde, dass 10%, 50% und 100% der Ferrocenkomplexe oxidiert wurden. Die Suszeptibilitäten der Proben mit $M_{\text{P2VP}} \approx 6700 \text{ g mol}^{-1}$ gegen die Temperatur sind in Abbildung 12.4 und für $M_{\text{P2VP}} \approx 10800 \text{ g mol}^{-1}$ in Abbildung 12.6 aufgetragen.

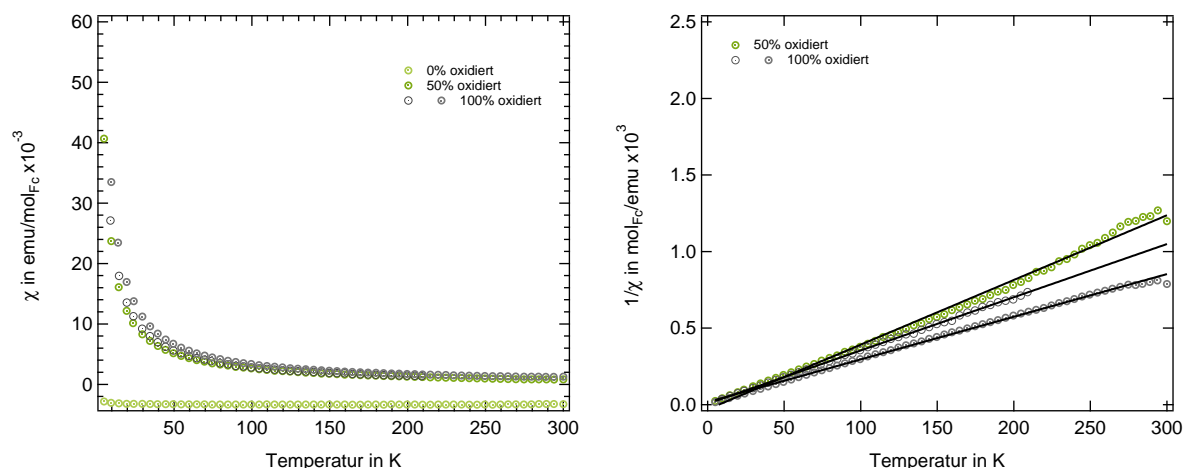


Abbildung 12.4.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an PVFc-P2VP mit einer Blocklänge von $M_{\text{P2VP}} = 6700 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{\text{PVFc}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$. links: Suszeptibilität gegen die Temperatur. rechts: Inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur

Die Messdaten der Reihe 1 zeigen für alle untersuchten Proben einen nahezu linearen Verlauf, deren Parametrisierung einen paramagnetischen Anteil zeigt. So ergeben sich für die Proben mit $M_{\text{PVFc}} \approx 3300 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{\text{P2VP}} \approx 6700 \text{ g mol}^{-1}$ Magnetonenzahlen von $N = 1,64 \pm 0,17$ bzw. 1,50 für die vollständig oxidierte Probe. $M_{\text{PVFc}} \approx 3300 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{\text{P2VP}} \approx 10800 \text{ g mol}^{-1}$ zeigt für ein Oxidationsverhältnis von $N(10\%) = 0,79 \pm 0,10$, $N(50\%) = 1,13 \pm 0,10$ und für $N(100\%) = 1,67 \pm 0,17$. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 12.1 und Abbildung 12.8 zusammengestellt und können mittels linearer Regression parametrisiert werden. Die erhaltene Gerade hat eine Steigung von $\Delta N = 0,98 \frac{1}{\text{oxidierten Fc}}$. Die Weiss-Konstanten liegen für alle Proben unterhalb des Temperaturshifts von $\Delta T = 3 \text{ K}$ und werden daher nicht weiter betrachtet.

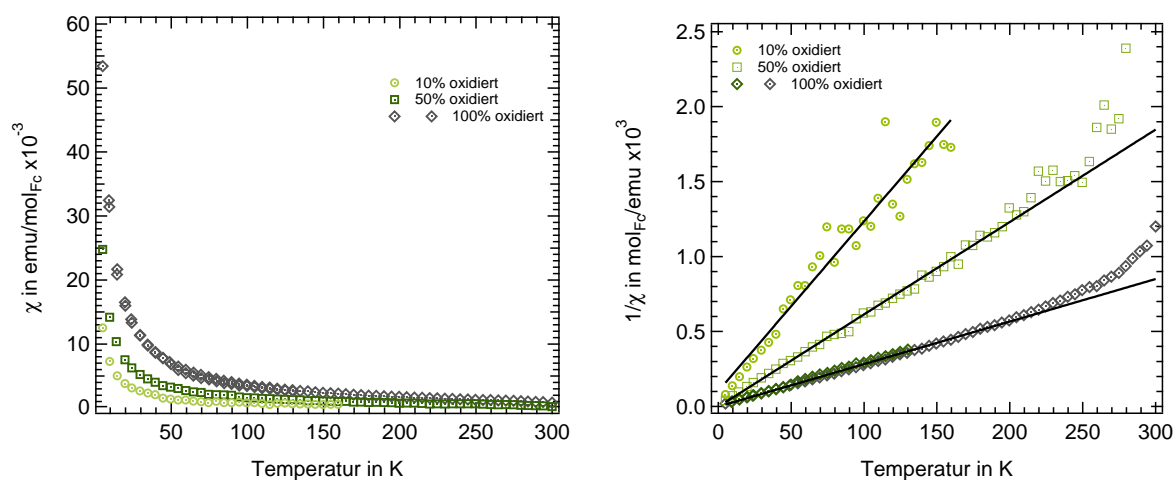


Abbildung 12.5.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an PVFc-P2VP mit einer Blocklänge von $M_{P2VP} = 10800 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{PVFc} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ links: Suszeptibilität gegen die Temperatur. rechts: Inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur

Tabelle 12.1.: Ergebnisse der Parametrisierung nach Gleichung 6.13 für PVFc-P2VP mit $M_{PVFc} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$

M_{P2VP} in g mol^{-1}	Oxidationsgrad	N	Θ in K
6700	50%	$1,43 \pm 0,15$	-1,29
	100%	$1,64 \pm 0,17$	-1,42
	100%	$1,51 \pm 0,18$	-0,25
10800	10%	$0,79 \pm 0,10$	-1,32
	50%	$1,13 \pm 0,10$	-1,53
	100%	$1,67 \pm 0,17$	-1,65

12.2.2 Reihe2 $M_{PVFc} = 1450 \text{ g/mol}$

Die zweite Reihe besitzt eine Kettenlänge des Poly-(2-Vinylpyridin) von $M_{P2VP} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$, wobei analog zu Reihe 1 ein Oxidationsverhältnis von 0%, 10% und 100% angestrebt wurde. Die erhaltenen temperaturabhängigen Suszeptibilitätskurven sind in den Abbildungen 12.6 für $M_{PVFc} = 7250 \text{ g mol}^{-1}$ und 12.7 für $M_{P2VP} = 9550 \text{ g mol}^{-1}$ zu sehen. Für die Proben mit einer PVFc-Kettenlänge von $M_{P2VP} = 7250 \text{ g mol}^{-1}$ kann nur ein Messpunkt verwendet werden, da aufgrund einer geringen Probenmenge keine weiteren Oxidationsverhältnisse hergestellt wurden, wodurch auf diese Probe nicht weiter eingegangen wird. Für die Probenreihe mit einer Blocklänge von $M_{P2VP} = 9550 \text{ g mol}^{-1}$ wurde zwei Oxidationsverhältnisse 10% und 50% vermessen und analysiert. Die Suszeptibilitätskurven der einzelnen Messungen zeigen für die jeweiligen Oxidationsverhältnisse, in der Suszeptibilität gegen die Temperaturdarstellung 12.7, keine besondere Abweichung zueinander. In der inversen Darstellung ist ein starker diamagnetischer Anteil innerhalb einer Messreihe zu erkennen, die sich als starke Krümmung zu hohen Temperaturen hin darstellt. Weiterhin weisen diese Proben eine leichte Differenz in der inversen Suszeptibilitätsdarstellung auf. Parametrisiert man die einzelnen Kurven nach Gleichung 6.13 so ergibt sich für die erste Messreihe eine Magnetonenzahl von $N = 2.42$. Die Messreihen aus Abbildung 12.7 sind in Tabelle 12.2 aufgeführt. Es zeigt sich, dass der temperaturabhängige Verlauf der Suszeptibilität für beide Oxidationsstufen durch ein Curie-Weiss Gesetz beschrieben werden kann, wobei der Fehlerbalken der Parametrisierung unter 1% liegt. Bedingt durch die Messgenauigkeit des SQUID wird für die Magnetonenzahl ein Fehler von 10% angenommen. Eine Zusammenfassung und weitere Diskussion dieser Messkurven wird im nächsten Abschnitt durchgeführt.

Tabelle 12.2.: Ergebnisse der Parametrisierung nach Gleichung 6.13 für PVFc-P2VP mit $M_{\text{PVFc}} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$

M_{P2VP} in g mol^{-1}	Oxidationsgrad	N	Θ in K
9550	10%	$1,23 \pm 0,12$	-0,54
	50%	$2,26 \pm 0,23$	-0,55
	50%	$2,30 \pm 0,23$	-0,21
7250	100%	$2,41 \pm 0,25$	-0,73

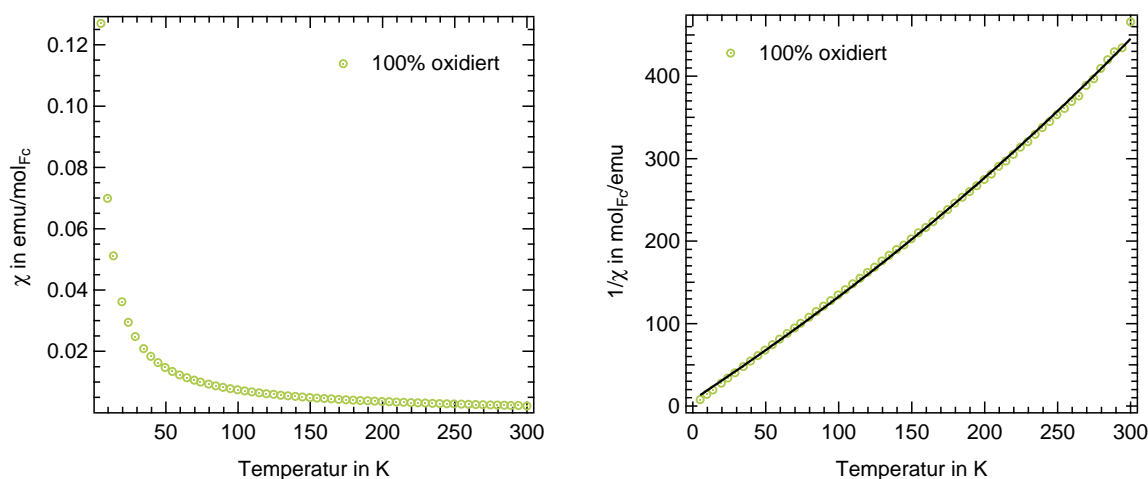


Abbildung 12.6.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an PVFc-P2VP mit einer Blocklänge von $M_{\text{P2VP}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{\text{PVFc}} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$

12.2.3 Einfluss der PVFc-Blocklänge auf die Gesamtsuszeptibilität des Systems

Wird die Magnetonenanzahl pro Ferroceneinheit in Abhängigkeit von dem angestrebten Oxidationsverhältnis aufgetragen, so zeigt sich eine lineare Abhängigkeit für alle untersuchten PVFc-P2VP Diblock Copolymere. Wie Abbildung 12.8 zeigt, sind dabei zwei Geraden mit ähnlicher Steigung zu erkennen, die sich jeweils einer PVFc-Kettenlänge zuordnen lassen. Die Messreihe mit einem PVFc-Block von $M_{\text{PVFc}} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$ liegt deutlich über den Werten für die längeren Blöcke mit $M_{\text{PVFc}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ und nähert sich für die vollständig oxidierten Ferrocenkomplexe dem Wert für den kristallinen Ferrocen, von $N=2,3$.

Für die Messreihe der kürzeren PVFc-Blöcke wird zudem eine Abweichung der Magnetonenanzahl bei einem angestrebten Oxidationsverhältnis von 50 % beobachtet. Die erhaltenen Werte liegen im Bereich des vollständig oxidierten Diblock Copolymeren und weisen auf eine Störung in der Oxidationsreaktion hin, wodurch mehr Ferrocene oxidiert wurden als angestrebt wurde. Um einen technischen Messfehler auszuschließen wurde die Probe mehrfach gemessen und die Ergebnisse bestätigen eine erhöhte Magnetisierung dieser Probe. Ein systematischer Messfehler kann aufgrund der Wiederholung der Messung ausgeschlossen werden und die Ursache ist bei der Probe selbst zu suchen.

Die Polymere die einen Poly(Vinylferrocen)-Block mit einer Molmasse von $M_{\text{PVFc}} = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ besitzen zeigen für eine vollständige Oxidation mit magic blue eine Magnetonenanzahl von $N= 1,67$. Wird der PVFc-Block verkürzt, wie es bei Reihe 2 der Fall ist, so steigt die Magnetonenanzahl pro Ferrocenmolekül der PVFc-P2VP Polymere, im Vergleich zu Reihe 1, um einen konstanten Wert von $N \approx 0,8$. Eine mögliche Ursache liegt in der kürzeren PVFc-Kette, die einen reduzierten Abstand der Ferrocenmoleküle zueinander beobachtet, wie in Abschnitt 8.3 gezeigt. Ein ähnliches Verhalten wird bei, den mit magic blue oxidierten, Vinylferrocenmolekülen beobachtet, da die Magnetonenanzahl ebenfalls größer ist als erwartet.

Weiterhin kann eine sterische Hinderung der Oxidation durch die Länge des P2VP Block eine Ursache

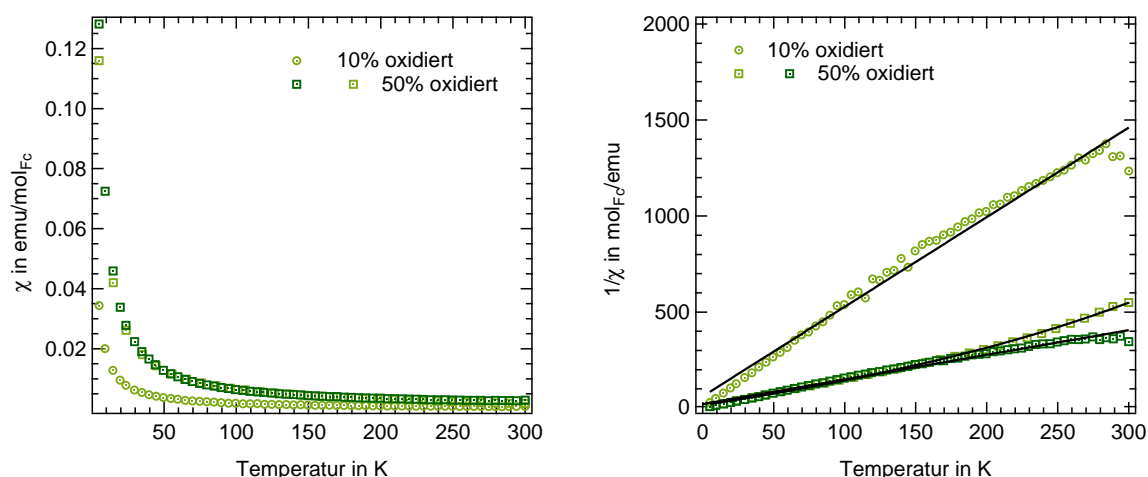


Abbildung 12.7.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an PVFc-P2VP mit einer Blocklänge von $M_{P2VP} = 9550 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{PVFc} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$

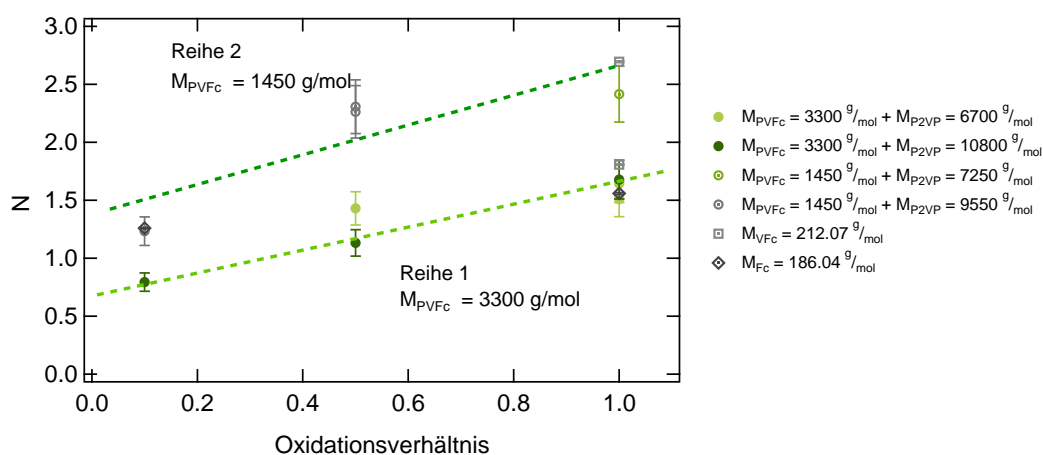


Abbildung 12.8.: Übersicht der ermittelten Magnetonenzahlen für die vermessenen PVFc-P2VP Polymere. Die eingezeichneten Linien beschreiben den Anstieg der Magnetisierung für die verschiedenen Polymerreihen. Zusätzlich sind die Zahl Magnetonenzahlen der Ferrocensalze bzw. des Vinylferrocens aufgelistet.

sein, da die Diblock Copolymere wie in Kapitel 8 gezeigt in einer mikrophasenseparierten Dönanenstruktur vorliegen, bei der ferrocenhaltige Zentren in einer P2VP Struktur gebildet werden. Dadurch kann ein Oxidationspartner, wie magic blue, die Ferrocene nicht erreichen und die Oxidation findet nur teilweise statt. Durch weitere Messreihen mit unterschiedlichen Verhältnisse von Molekulargewichten der Teilblöcke sind weitere Erkenntnisse über die genaue Ursache dieses Effektes möglich.

12.3 Ausblick: Dünne Schichten

Dieser Abschnitt soll einen Ausblick in die magnetischen Eigenschaften der PVFc-P2VP Monolagen geben, wie sie in Kapitel 10 untersucht wurden, und die bisherigen Ergebnisse vorstellen. Dazu sind im wesentlichen zwei Herausforderungen zu bewältigen: Die geringe Anzahl der magnetischen Zentren und die Wirkung der Sauerstoffeinschlüsse im Film selbst.

12.3.1 Herausforderung I: Signalstärke der Probe

Eine Herausforderung der Messung einer ferrocenhaltigen Monolage liegt in der geringen Masse und der somit niedrigen Anzahl der magnetischen Zentren und der dadurch, im Vergleich zum Pulver, reduzierten

Signalstärke. In Abbildung 12.9 ist eine schematische Darstellung der Materialien gezeigt, die sich in der Probe befinden. Folgende Rechnung zeigt die Reduktion der Signalamplitude im Vergleich zur bulk Mes-

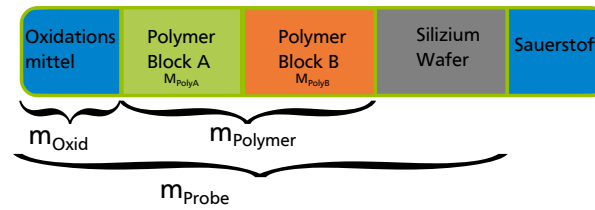


Abbildung 12.9.

sung. Die Masse einer Pulverprobe im SQUID beträgt $m_{\text{Pulver}} = 50 \text{ mg}$. Mittels Langmuir-Blodgett Technik wird eine Fläche von $A \approx 1000 \text{ mm}^2$ beschichtet. Die Dicke der übertragenen Schicht beträgt $d = 40 \text{ nm}$. Die Dichte eines Polymeren wird mit $\rho \approx 1 \text{ g cm}^{-3}$ abgeschätzt. Für die Massen der Probe folgt somit:

$$m_{\text{Film}} = A \cdot d \cdot \rho = 1000 \cdot 10^{-6} \cdot 40 \cdot 10^{-9} \cdot 10^3 \text{ kg} \rightarrow \frac{m_{\text{Schicht}}}{m_{\text{pulver}}} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{50} \approx 10^{-3} \quad (12.1)$$

Der so erhaltene Wert liegt im theoretischen Messbereich des SQUIDS, kann jedoch nur bei besonders geschirmten Aufbauten fehlerfrei untersucht werden. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Aufbau wurde keine magnetische Abschirmung verwendet, wodurch diese Größenordnung im Rahmen dieser Arbeit nicht zu untersuchen war.

Eine mögliche Verbesserung liegt in dem Film selbst, da durch ein Multilagensystem mit einer großen Anzahl an Schichten die Menge an magnetischen Momenten ansteigen wird.

12.3.2 Herausforderung II: Einfluss von Sauerstoff

Für die vorliegenden Messungen wurden Filme mit eins, drei und fünf Monolagen untersucht, die zugehörigen positionsabhängigen Spannungssignale sind in Abbildung 12.10 aufgetragen. Es zeigt sich für

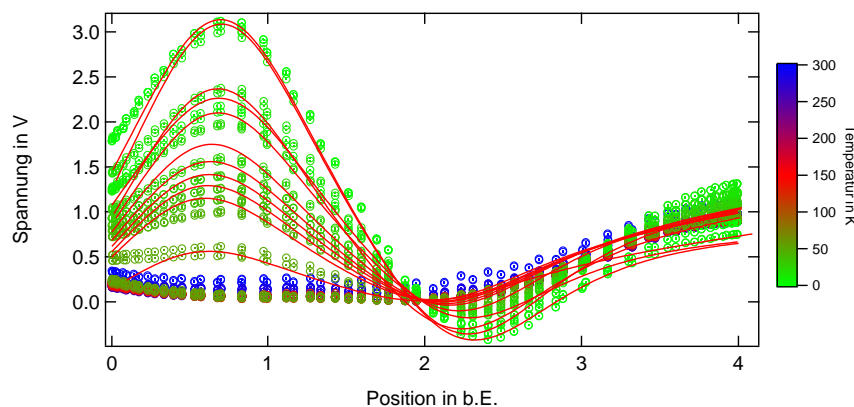


Abbildung 12.10.: Reduzierte Auswahl an Rohdaten einer Messung an einer PVFc-P2VP-Monolage auf Siliziumsubstrat. Die roten Kurven beschreiben die angepasste Fitfunktion nach Gleichung 6.27.

einen weiten Temperaturbereich ein diamagnetischer Verlauf der Kurve, der unterhalb einer Temperatur von $T < 60 \text{ K}$ stark ansteigt und eine paramagnetische Suszeptibilität beschreibt. Nach Umrechnung der Spannungssignale in eine magnetische Suszeptibilität ist die Sprungtemperatur deutlich zu erkennen, wie Abbildung 12.11 zeigt. Dieser Verlauf wurde in unterschiedlicher Ausprägung für alle dünnen Filme gefunden und kann zu einer Masterkurve normiert werden. Unterhalb einer Temperatur von $T = 55 \text{ K}$ steigt die Suszeptibilität an und beschreibt einen paramagnetischen Verlauf, der nicht vollständig mit

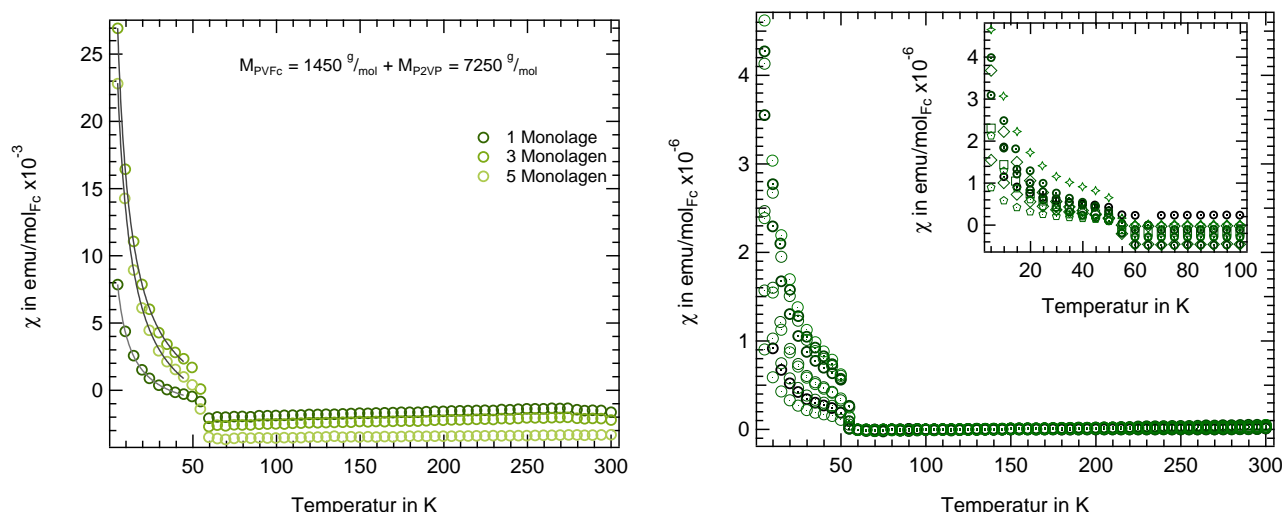


Abbildung 12.11.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an PVFc-P2VP mit einer Blocklänge von $M_{P2VP} = 7250 \text{ g mol}^{-1}$ + $M_{PVFc} = 1450 \text{ g mol}^{-1}$. In der rechten Abbildung wurden die Messkurven auf den diamagnetischen Verlauf oberhalb von $T > 70 \text{ K}$ verschoben.

einer Curie-Weiss-Funktion beschrieben werden kann, wie Abbildung 12.12 (links) bestätigt. In der Literatur kann für die magnetische Suszeptibilität von Sauerstoff ein ähnlicher Verlauf gefunden werden, wie Meier et al. berichten^[81]. Der Verlauf beschreibt das Kondensieren von reinem Sauerstoff unterhalb von 90 K, der bei weiterem Abkühlen verschiedene kristalline Strukturen annimmt, die als kubische γ -Struktur paramagnetisch und unterhalb von 44 K eine kurzreichweitige rhomboedrische β -Struktur einnehmen. Ab einer Temperatur von $T < 24 \text{ K}$ nimmt Sauerstoff eine monokline α -Konfiguration ein, wodurch sich ein Antiferromagnetismus ausprägt. Die Daten aus Abbildung 12.12 (links) stammen aus einer Messung und sollen an dieser Stelle exemplarisch mit den Daten von Meier et al. verglichen werden (rote Kurve). Im gasförmigen Zustand ist die Dichte von Sauerstoff wesentlich geringer, wodurch das

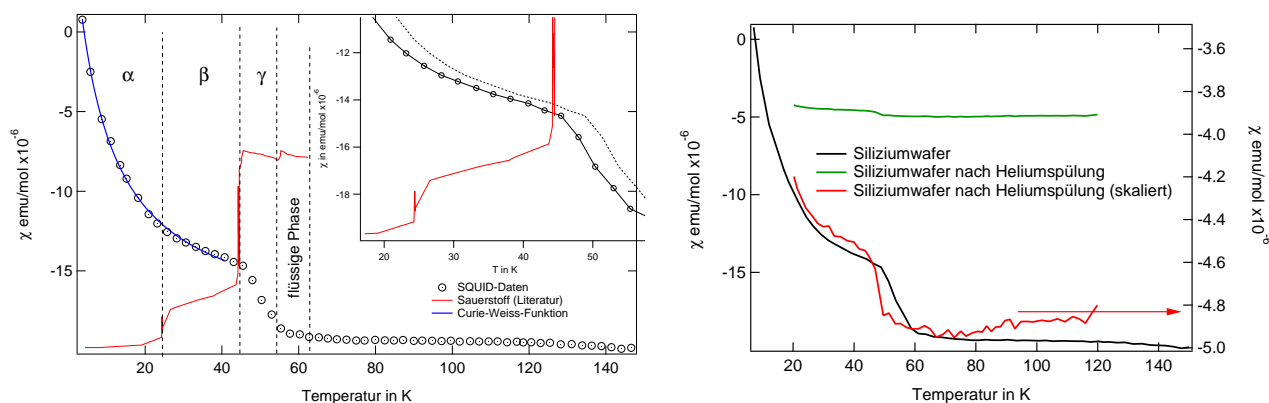


Abbildung 12.12.: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an einem undotierten Siliziumwafer. Links: Vergleich mit Literaturwerten von Meier et al^[81]. Rechts: Messkurve eines ungespülten, beschichteten Siliziumwafer (schwarz) und nach der Spülung mit Helium (grün), skaliert auf die Vorherige ungespülte Messkurve (rot).

paramagnetische Signal nur als leichte Steigung zu tiefen Temperaturen hin erkennbar ist. Kondensiert der Sauerstoff in eine flüssige und feste Phase, nimmt die Stärke des Signals deutlich zu und es entsteht der beschriebene Verlauf, der auch von Meier et al. berichtet wurde. Der Grund für die Abweichung des Suszeptibilitätsverlaufs von der Literaturkurve von Meier et al. liegt in der Struktur des vorhandenen Sauerstoff. Alle bisherigen Literaturergebnisse haben Sauerstoff im bulk untersucht und somit den Einfluss der dünnen Schicht nicht bedacht, wie er von Murakami et al. untersucht wurde^[91]. Dabei wurde eine definierte Monolage Sauerstoff auf ein Substrat kondensiert, wodurch sich ein paramagnetisches Signal erzeugen lässt, das sich mit Anzahl der Monolagen verändert und schließlich den Verlauf des bulk Sauerstoff beschreibt. Das daraus erstellte Phasendiagramm ist in Abbildung 12.13 gezeigt. Eine detail-

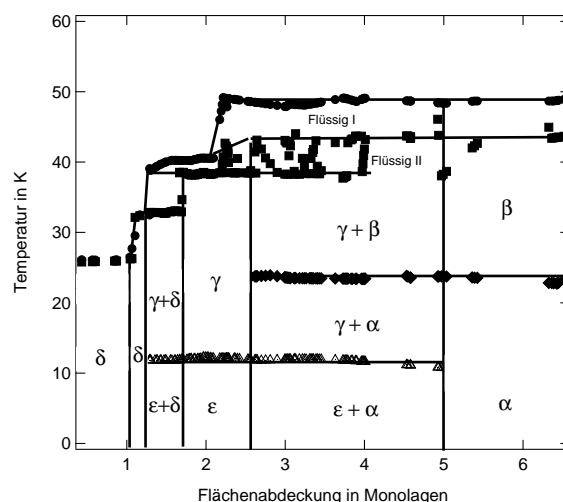


Abbildung 12.13.: Phasendiagramm nach Murakami für die temperaturabhängige Struktur von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Anzahl der vorhandenen Monolage ^[91].

lierte Analyse der verschiedenen Phasen wurde von *Altmann et al.* durchgeführt ^[4].

Ein Lösungsansatz für dieses Problem ist mit einer Präparationsmethode gewährleistet, die den Eintrag von Sauerstoff in das System und die Probe verhindert. Eine erster Test wurde durch Spülen der Probe mit Helium durchgeführt und zeigt eine deutlich geringere Amplitude bei gleichem Verlauf der Suszeptibilität, wie Abbildung 12.12 (rechts) zeigt.

12.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die magnetische Suszeptibilität von Poly(Vinylferrocen) Homopolymer und die daraus hergestellten Blockcopolymeren in verschiedenen Konformationen untersucht, dabei wurde zu Beginn gezeigt, dass reines unoxidiertes Poly(Vinylferrocen) über einen Temperaturbereich von 300 K bis 5 K eine rein diamagnetische Suszeptibilität besitzt.

Durch Oxidation durch verschiedene Reaktionspartnern konnte der Eisenkomplex des Ferrocens oxidiert und das entstandene magnetische Moment untersucht werde. Die Magnetonenzahl ist für die Poly(Vinylferrocen), im Vergleich zum Homopolymer, leicht erhöht. Die durchgeführten Magnetisierungsmessungen konnten keinen Einfluss der Nahordnung auf die Gesamtsuszeptibilität des Systems, im Rahmen eines etwaigen ferromagnetischen Effekts, nachweisen.

Die Diblock Copolymere wurden in zwei Messreihen, mit unterschiedlichen Molekulargewicht des PVFc-Blocks unterteilt, während die P2VP-Blocklänge in allen Proben variiert wird. Es konnte für beide Probenreihen eine lineare Abhängigkeit der Suszeptibilität von dem Oxidationsverhältnis gefunden werden, die sich lediglich in einem konstanten Offset unterscheiden. Die genaue Herkunft dieses Offsets konnte bisher nicht geklärt werden. Eine mögliche Erklärung liegt in der Unsicherheit des Oxidationsprozesses, da dieser, durch die sterische Hinderung der Polymere bzw. des Oxidationsmittels, blockiert werden kann und das dadurch angestrebte Oxidationsverhältnis nicht erreicht wird.

Eine strukturelle Analyse zeigte mikrophasenseparierte Domänen, deren Eisen-Eisen Abstand für alle untersuchte Diblock-Copolymere keine Änderung zeigt. Bedingt durch die große Streuintensität des Oxidationsmittels konnte eine Änderung dieses Abstands im oxidierten Zustand nicht beobachtet werden. Alle untersuchten Probenreihen zeigen keine Wechselwirkung der magnetischen Momente, im Sinne eines Ferromagneten, wie sie für ähnliche ferrocenhaltige Diblock Copolymere beobachtet wurden.

Nach der Übertragung auf feste Substrate wurden die magnetischen Momente der übertragenen Mehrschichtsysteme mittels Magnetometrie untersucht. Die erhaltenen temperaturabhängigen Suszeptibilitätsverläufe konnten auf eine Masterkurve zurückgeführt werden. Da die so untersuchten Systeme sowohl mittels Ioddampf oxidiert, wie auch unoxidiert waren, ist die Ursache der gemessenen Suszeptibilität nicht in dem magnetischen Moment der Ferrocenkomplexe zu suchen. Das paramagnetische Signal

der ferrocenhaltigen Mehrschichtsysteme wird durch den mit der Probe eingebrachten Sauerstoff überlagert und kondensiert zu Monolagen, die eine temperaturabhängige paramagnetische Suszeptibilität erzeugen.

13 Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit stand Ferrocen, ein organometallischer Sandwichkomplex, bestehend aus zwei Cyclopentadienylringen, welche um ein Eisenatom koordiniert sind. Mit Hilfe der zwei Reaktionspartner Iod und magic blue war es möglich, das Eisenatom von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zu oxidieren. Um den Einfluss der Struktur verschiedener ferrocenhaltiger Moleküle auf die magnetische Suszeptibilität zu untersuchen, wurden zunächst verschiedene Ferrocensalze, sowie metallorganische Polymere auf Ferrocenbasis mittels Röntgenweitwinkelstreuung charakterisiert. In einem weiteren Schritt wurde die Strukturbildung amphiphiler Polymere auf zweidimensionale monomolekulare Filme reduziert. Diese wurden zunächst an der Wasser/Luft Grenzfläche eines Langmuirtrogs und später auf festem Substrat mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Die magnetische Suszeptibilität der so erzeugten Systeme wurde abschließend durch Magnetometrie bestimmt und vergleichend mit der vorhandenen Literatur betrachtet.

Die in der Literatur gut bekannten monoklinen Strukturen von Ferrocen und Ferroceniumtriiodid, konnten im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Für das bisher wenig untersuchte Ferroceniumiodid war es möglich eine neue, ebenfalls monokline, Kristallstruktur zu bestimmen. Mit magic blue wurde ein Reaktionspartner gefunden der eine kontrollierte Teiloxidation von Ferrocen erlaubt. Die mittels Magnetometrie bestimmte Suszeptibilität der untersuchten Ferroceniumtriiodidsalze von $N_{\text{FeI}_3} = 2,34 \pm 0,23$ zeigte dabei eine gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur von $N = 2,34$.

Die durch Röntgenstreuung untersuchten Polymere Poly(2-Vinylpyridin), Poly(Vinylferrocen) und deren Diblock Copolymere wiesen eine mikrophasenseparierte Struktur auf. Das Streusignal der ferrocenhaltigen Polymere wird durch die Streuung am elektronenreichen Eisenatom dominiert. Der so ermittelte Eisen-Eisen Abstand ist für Homopolymere und Diblock Copolymere nahezu identisch, was durch eine Mikrophasenseparation der beiden Blöcke erklärt werden konnte. Im Falle der oxidierten Polymere konnte durch die hohe Absorption der eingebrachten Chloratome nur das Oxidationsmittel magic blue beobachtet werden. Magnetometriemessungen an diesen Systemen zeigten hingegen, dass die Oxidation der Ferrocenmoleküle auch in Polymeren möglich ist. Die so bestimmte Magnetonenzahl pro Ferrocen zeigte eine lineare Abhängigkeit von dem Oxidationsverhältnis und lag dabei für die Polymere, mit vollständig oxidierten Ferrocenen, mit $N = 1,80 \pm 0,35$, in derselben Größenordnung wie zuvor für die Ferroceniumsalze bestimmte.

Das zuvor im bulk untersuchte amphiphile Diblock Copolymer Poly(2-Vinylpyridin)-b-Poly(Vinylferrocen) konnte erfolgreich als Monolage auf eine Wasser/Luft Grenzfläche aufgebracht werden. Die so gewonnenen Langmuir-Isothermen zeigten ein universelles molekulargewichtsunabhängiges Skalenverhalten, durch das Wasser als gutes Lösemittel für P2VP, den hydrophilen Block des Polymers, bestimmt werden konnte. Durch Kombination der Langmuirtechnik mit der Röntgenreflektometrie war es möglich die Struktur der Monolage in Abhängigkeit des Oberflächendrucks zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass die Länge des Poly(Vinylferrocen)-Blocks unabhängig vom Druck ist und keinen Einfluss auf die Dicke der Monolage hat. Für den Poly(2-Vinylpyridin)-Block ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Oberflächendruck, der mit steigendem Molekulargewicht signifikant zunahm. Eine in-situ Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität dieser Monolagen ist für flüssige Subphasen nicht möglich, daher wurde unter Zuhilfenahme der Langmuir-Blodgett Technik, der Polymerfilm von der flüssigen Subphase erfolgreich auf ein festes Substrat transferiert.

Prinzipiell ist es mit der Langmuir-Blodgett Technik durch eine Wiederholung des Eintauchvorgangs möglich, weitere Monolagen zu übertragen und dadurch ein geordnetes Mehrschichtsystem zu erzeugen. Durch eine Kombination von Röntgenreflektometrie und Rasterkraftmikroskopie konnte gezeigt werden, dass das beim vorliegenden System nicht möglich war und kein lamellarer Film erzeugt werden konnte. Stattdessen strebte das auf das Substrat übertragene Polymer eine dreidimensionale Mikrophase

senseparation an, wie sie auch im bulk beobachtet wird. Aufgrund der Blocklängenverhältnisse bevorzugt die sich ausbildende Mikrophase sphärische Domänen, wodurch die geordnete Übertragung der Monolage weiter erschwert wurde. Ein möglicher Ansatz zur Verbesserung der Übertragung von Monolagen auf feste Substrate wäre die Verwendung bevorzugt lamellar phasenseparierender Polymere, welche die Ausbildung eines geordneten Mehrschichtsystems unterstützen sollten.

Trotz der inhomogenen Monolage des übertragenen Polymers war es, durch Lagerung in einer Iodatmosphäre, möglich diese Filme zu oxidieren und ein damit verbundenes Quellen des ungeordneten Films mit Röntgenreflektometrie zu quantifizieren. Dabei ergab sich eine Änderung der Schichtdicke von 16,7%. Die Untersuchung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität dünner Filme war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da alle Systeme auf festen Substraten eine dünne Schicht Sauerstoff aufwiesen, deren charakteristische paramagnetische Suszeptibilität die gemessenen magnetischen Momente dominierte.

Zusammenfassend war es in dieser Arbeit möglich den organometallischen Ferrocenkomplex sowohl als Salz als auch eingebunden in verschiedene Polymere kontrolliert zu oxidieren und die damit verbundene paramagnetische Suszeptibilität zu untersuchen. Die aus der Oxidation entstehenden Strukturänderungen konnten mittels Röntgenstreuung analysiert werden. Ein Zusammenhang zwischen Struktur und den magnetischen Eigenschaften konnte nicht nachgewiesen werden.

A Anhang

A.1 Probenpräparation

A.1.1 Verwendete Substanzen

Als Lösemittel:

Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\Omega = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ aus einer Millipore DirectQ3 Anlage.
Chloroform von *Acros Organics* mit einer Reinheit von 99 %.

Polymere:

Poly(vinylferrocen)-b-Poly(2-Vinylpyridin) wurde von der Arbeitsgruppe Rehahn (Ernst-Berl-Institut für technische und makromolekulare Chemie, TU Darmstadt) hergestellt.

A.1.2 Herstellung der Lösungen für den Lagmuirtrog

Die Präparation der Monolage für den Langmuir-Blodgett Film erfordert Polymere in einem unpolaren Lösemittel, wie Chloroform. Die Mischung aus Polymer/Chloroform wurde mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$ angesetzt.

Je nach geplanter mean molecular Area wurden 5 ml - 200 ml der Lösung auf die Wasseroberfläche des Troges aufgebracht und $\Delta t = 10 \text{ min}$ gewartet, bevor die Kompression gestartet wurde. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug $100 \text{ \AA}^2 \text{ min}^{-1}$. Bei den Präparation der Reflexionsexperimente für flüssige Subphasen wurde analog vorgegangen.

A.1.3 Präparation der Siliziumwafer

Die verwendeten Siliziumwafer wurden zuvor aus einem runden Siliziumwafer mit einem Radius von 20 cm herausgeschnitten. Danach wurde der Wafer durch Aceton von etwaigen Verunreinigungen befreit und im Anschluss mit Isopropanol und Reinstwasser gespült. Da die natürliche Oxidschicht auf dem Wafer als hydrophile Ankerschicht fungiert, wurde keine Piranhalösung zum Entfernen der Oxidschicht eingesetzt.

A.2 Phasendiagramm eines Diblock Copolymeren

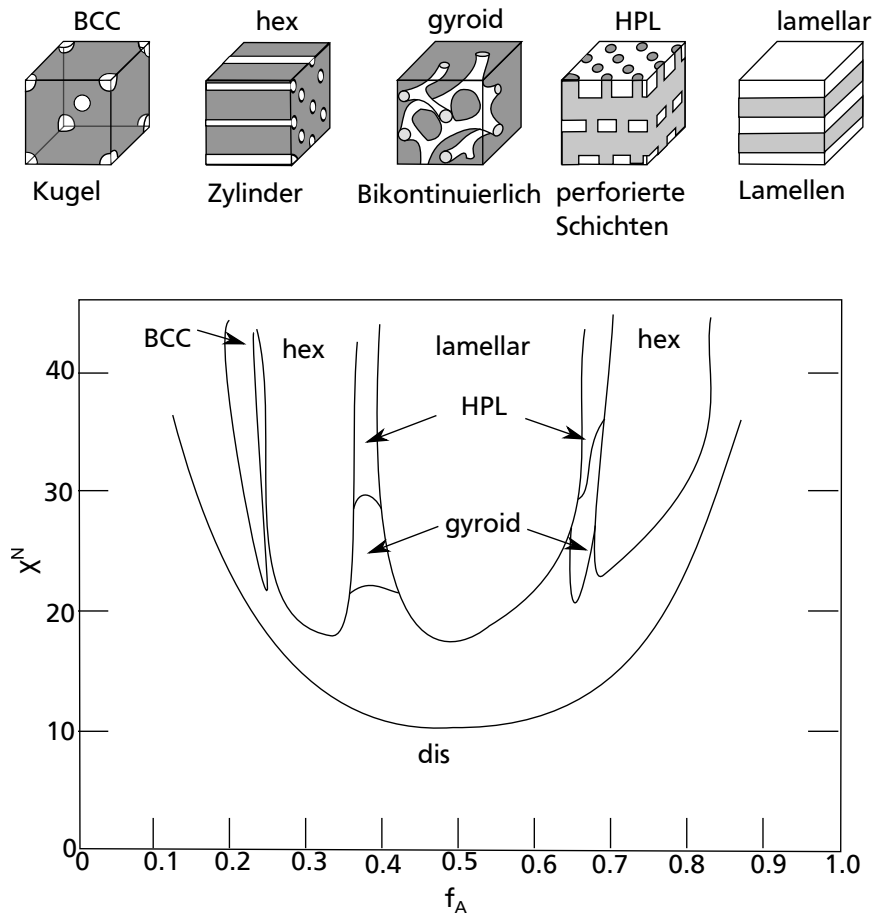


Abbildung A.1.: Typisches Phasendiagramm für Diblock-Copolymere nach Hamley^[58]. Im mikrophasenseparierten Zustand ergeben sich die typischen Strukturen von sphärischen Domänen, die in einem kubischen BCC Gitter angeordnet sind. Diese gehen über in zylindrische Domänen in hexagonaler Anordnung. Bei etwas gleicher Länge der Blöcke $f_A \approx f_B$ bilden sich lamellare Strukturen aus. In einigen Fällen können bikontinuierliche (gyroidale) oder perforierte Lamellenstrukturen (HPL) auftreten. Ansonsten liegt das System bei höheren Temperaturen im gemischten Zustand (dis) vor.

A.3 SQUID Fit Tool

Die Software zur Analyse der Magnetometriedaten des SQUID wurde in der *IGOR Pro* eigenen Skriptsprache geschrieben. Dabei werden die in Kapitel 6.6.3 genannten Punkte abgearbeitet. Die grafische Oberfläche des Skripts zur Analyse der Rohdaten ist in Abbildung A.2 gezeigt. Dabei werden alle Eingaben über Schaltflächen durchgeführt um die Parameter der Fitroutine festzulegen und den Fit durchzuführen und die Ergebnisse anzuzeigen bzw. zu exportieren.

- *Load()*: Durch diese Funktion werden die Rohdaten der einzelnen Messungen aus einer Datei extrahiert und getrennt gespeichert. Die notwendige Nutzereingabe ist hierbei der Pfad in dem die ASCII-Datei mit dem Rohdaten liegt. Alle weiteren Schritte werden durch Zeilenweise Analyse der Werte durchgeführt.
- *BunchFit()*: In diesem Schritt werden alle zuvor importierten Rohdaten einzeln mit einer Funktion, nach Gleichung 6.27, beschrieben. Um die Position des paramagnetischen Signals von der des diamagnetischen Probenhalters zu differenzieren kann eine Summe der Funktion angewendet werden, indem die Parameter passend gesetzt und fixiert werden.

Im Anschluss werden die erhaltenen Koeffizienten des Fit für jede Rohdatenkurve aufgelistet und es wird die Einstellung des Verstärkers korrigiert, die aus den Signalen der kommerziellen Software berechnet wird. Der letzte Schritt ist ein Export der Daten in einem Matrixformat um ein Einlesen in ein weiteres Igorprojekt zu ermöglichen, da die Datenmenge der Rohdaten die Dateien stark anwachsen lassen und für die weitere Analyse lediglich die erhaltenen Parameter notwendig sind.

- *PolymerPanel()*: Die exportierten Signale werden in diesem Schritt in eine Suszeptibilität umgerechnet. Dazu werden in einem Interface die gesamten Informationen der Probe eingetragen. Das Molekulargewicht der Teilblöcke und des hinzugefügten Oxidationsmittels, sowie dessen Oxidationsstärke. Für eine vergleichbare Normierung wird weiterhin das Mischungsverhältnis beider Komponenten benötigt. Da die Angaben der Suszeptibilität teilweise auf die Masse normiert werden, wird die gemessene Probenmasse ebenfalls benötigt.

Anhand dieser Informationen kann die Anzahl der Monomere des jeweiligen Teilblocks und alle weiteren notwendigen Größen berechnet werden und die Daten, die mittels Schaltfläche geladen werden können, werden direkt normiert und mit einer weiteren Schaltfläche dargestellt.

Alle Plots werden automatisch formatiert, können jedoch mit diversen Schaltflächen manuell verändert und reproduziert werden.

Nach einer Analyse durch die erweiterte Curie-Weiss Funktion kann die erhaltene Curie-Konstante direkt in eine Magnetonenzahl in der Einheit μ_B umgerechnet werden.

Die einzelnen Rechnungsschritte werden dabei wie folgt durchgeführt:

- Magnetisierung $\left[\frac{\text{emu}}{\text{mol}}\right] = \text{Moment}[\text{emu}] \cdot \text{Polymermerkorrekturfaktor}$
- Magnetisierung invertiert $\left[\frac{\text{mol}}{\text{emu}}\right] = \frac{1}{\text{Magnetisierung}}$
- Suszeptibilität_{mol} $\left[\frac{\text{emu}}{\text{mol}}\right] = \frac{\text{Magnetisierung}}{\text{Magnetfeld}}$
- Suszeptibilität_{mol} invertiert $\left[\frac{\text{mol}}{\text{emu}}\right] = \frac{1}{\text{Suszeptibilität}_{\text{mol}}}$
- Suszeptibilität_{mol, Fc Monomer} $\left[\frac{\text{emu}}{\text{molFc}}\right] = \frac{\text{Suszeptibilität}_{\text{mol}}}{\text{Anzahl der Fc-Monomere pro Polymerkette}}$
- Suszeptibilität_{mol, Fc Monomer} invertiert $\left[\frac{\text{molFc}}{\text{emu}}\right] = \frac{1}{\text{Suszeptibilität}_{\text{mol}}}$

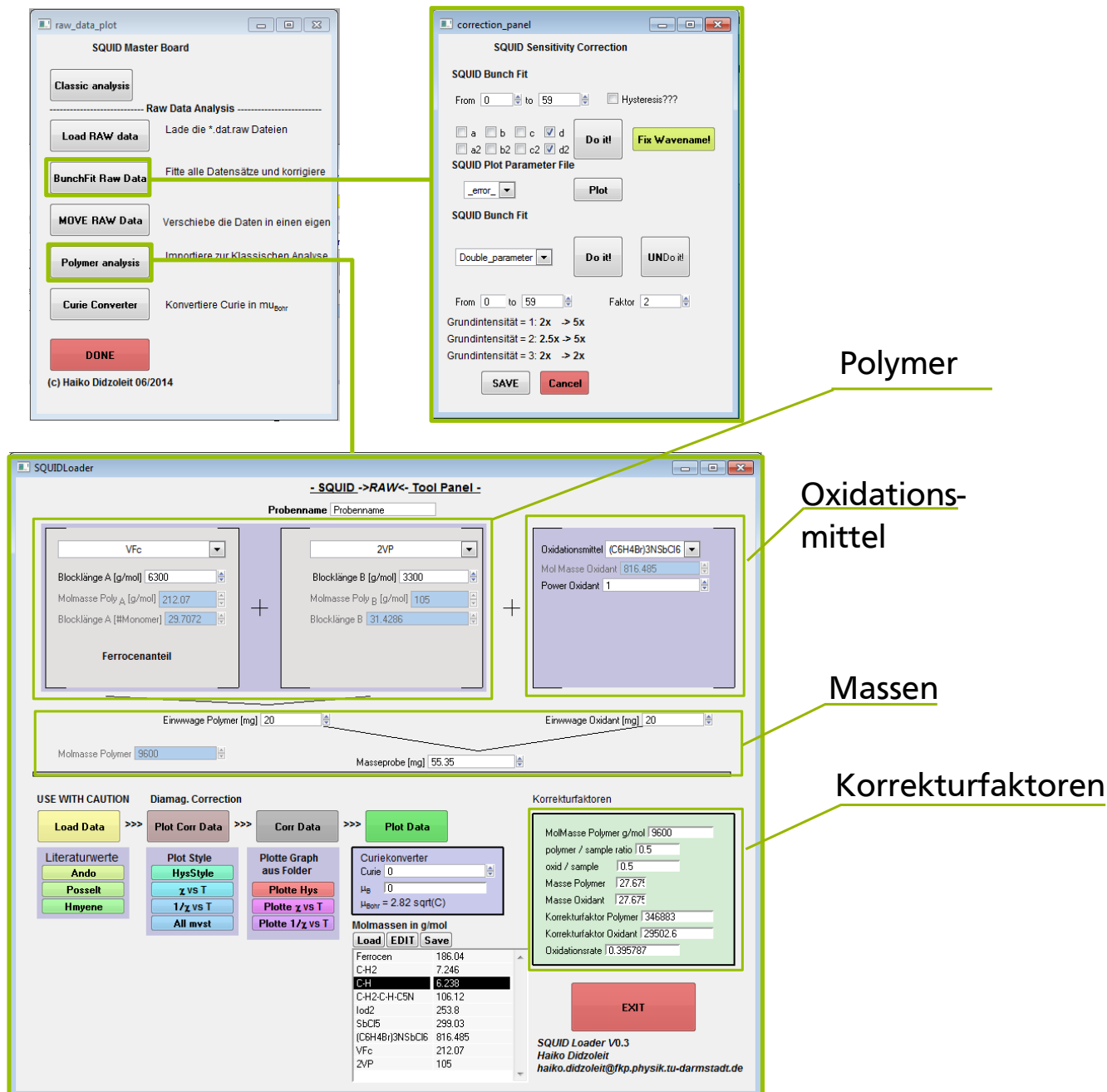


Abbildung A.2.: Interface zur Normierung der Suszeptibilität

A.4 Vollständige WAXS Profilinformationen

In diesem Abschnitt sind die Profilinformationen der Röntgenweitwinkelstreuung aus Kapitel 7 aufgelistet. Dabei werden aus Platzgründen nur die 23 größten Peaks aufgelistet und neben der Position auch die Halbwertsbreite FWHM und die relative Intensität, normiert auf den intensivsten Peak gezeigt.

A.4.1 Ferrocen - Fc

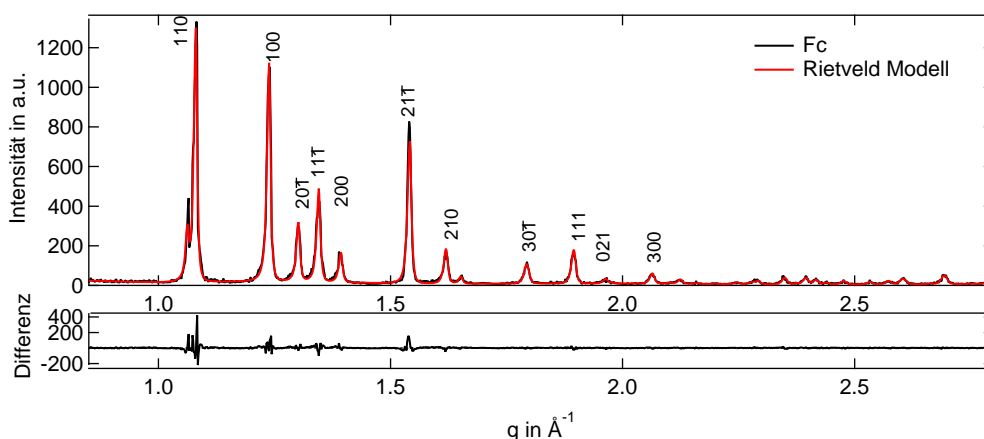


Tabelle A.1.: Positionen und Amplituden der größten Peaks des Ferrocendiffraktogramms

Peakposition in °	FWHM in °	Amplitude I/I_{\max} in %
15.44	0.1925	100.00
17.68	0.1748	82.81
18.54	0.1920	22.30
19.20	0.1912	31.91
19.80	0.2134	12.76
21.96	0.1566	62.09
23.10	0.1906	13.21
23.58	0.1970	3.98
25.60	0.1990	8.93
27.06	0.1869	12.09
28.08	0.3196	3.00
29.46	0.2422	4.20
33.60	0.1956	3.68
34.34	0.2072	3.53
37.44	0.2340	2.93
38.70	0.2231	4.05
43.44	0.1976	3.98
44.20	0.1898	3.15
44.54	0.2176	4.05
46.98	0.3159	2.70
48.06	0.2460	4.35
52.30	0.2895	4.28
54.00	0.2241	3.98
57.54	0.3418	4.28

A.4.2 Ferrocentriiodid - FCl_3

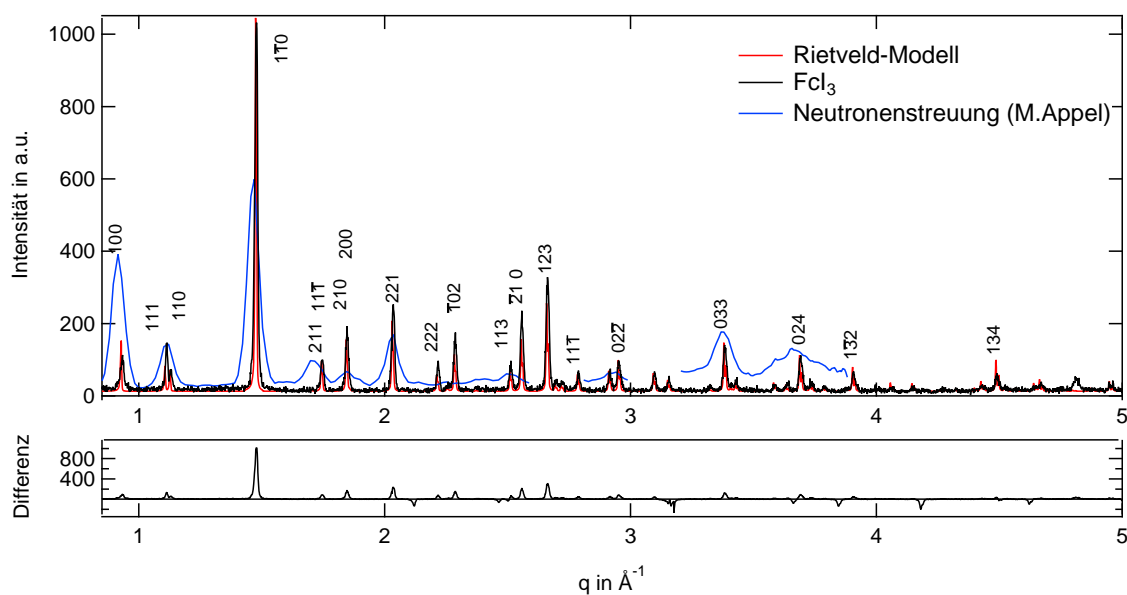


Tabelle A.2.: Positionen und Amplituden der größten Peaks des Ferrocentriiodiddiffraktogramms

Peakposition in $^\circ$	FWHM in $^\circ$	Amplitude I/I_{\max} in %
13.14	0.2585	10.95
15.70	0.2125	14.24
20.88	0.2103	100.00
24.72	0.2269	9.69
26.16	0.2229	18.70
28.88	0.2205	24.52
31.54	0.2102	9.40
32.56	0.2195	16.96
35.88	0.2465	9.40
36.54	0.2246	22.77
38.08	0.2334	31.78
38.64	0.2694	4.55
39.96	0.2785	6.78
41.90	0.3011	7.27
42.42	0.2605	9.40
44.62	0.2344	6.49
45.52	0.2764	5.33
48.98	0.2764	13.66
53.80	0.2709	10.85
54.40	0.3925	4.65
57.22	0.2830	6.59
66.76	0.2976	6.10
72.22	0.4360	5.23

A.4.3 Ferroceniodid - Fcl

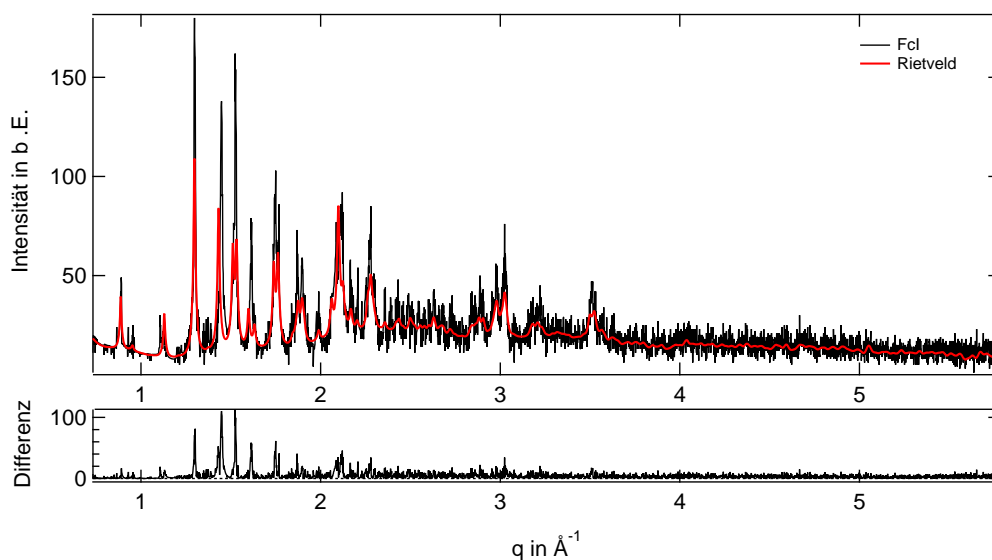


Tabelle A.3.: Positionen und Amplituden der größten Peaks des Ferroceniodid

Peakposition in $^{\circ}$	FWHM in $^{\circ}$	Amplitude I/I_{\max} in %
12.22	0.3157	27.22
18.00	0.2005	100.00
20.14	0.2270	76.67
21.22	0.2377	90.00
22.50	0.2890	43.89
24.46	0.3280	57.22
24.74	0.3221	47.78
26.18	0.2706	40.56
26.58	0.2946	32.78
29.04	0.2405	72.22
29.52	0.4683	46.11
29.72	0.5032	47.78
30.48	0.2704	32.22
31.14	0.2633	32.22
31.78	0.2633	27.22
32.14	0.3511	47.22
33.32	0.2026	24.44
34.36	0.3071	26.67
41.14	0.3368	27.78
41.40	0.3408	23.89
42.46	0.3767	31.11
43.20	0.5063	42.22
50.72	0.3181	26.11

A.4.4 Ferrocen + magic blue

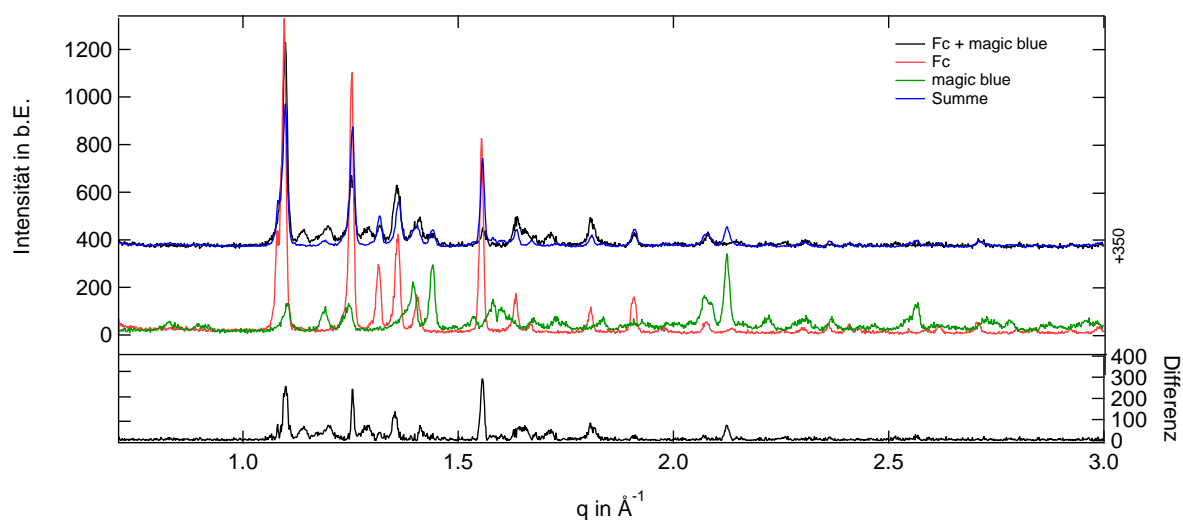


Tabelle A.4.: Positionen und Amplituden der größten Peaks des Ferrocen-magic blue

Peakposition in °	FWHM in °	Amplitude I/I_{\max} in %
15.48	0.1925	100.00
16.08	0.2713	10.80
16.88	0.3789	12.50
17.66	0.2236	36.36
18.24	0.3523	12.05
18.58	0.2226	12.73
19.16	0.2766	31.82
19.92	0.2689	16.70
22.00	0.2568	11.48
23.14	0.3129	16.82
23.40	0.4721	11.36
23.78	0.3391	7.84
24.28	0.3225	9.43
25.58	0.2664	16.25
27.06	0.2591	9.20
29.54	0.2496	9.55
38.76	0.3835	6.36
38.96	0.4127	5.80
40.20	0.2322	4.77
43.08	0.4328	4.66
43.92	0.2834	5.91
44.20	0.3181	4.55
47.06	0.3020	5.34
48.20	0.4205	5.34
48.74	0.3768	4.77
51.48	0.4065	5.57
52.40	0.5975	6.36
55.88	0.2664	3.98

A.4.5 magic blue

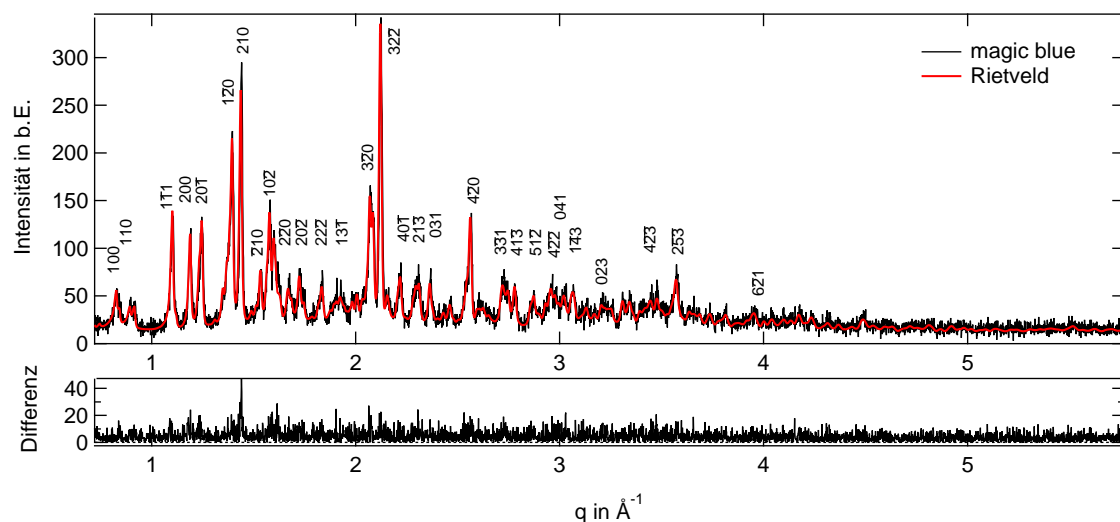


Tabelle A.5.: Positionen und Amplituden der größten Peaks des magic blue

Peakposition in $^{\circ}$	FWHM in $^{\circ}$	Amplitude I/I_{\max} in %
11.66	0.3695	16.96
12.62	0.3777	14.33
15.58	0.2795	39.18
16.80	0.2860	35.38
17.56	0.2728	38.89
19.70	0.2726	65.20
20.34	0.2132	86.26
21.68	0.2478	22.81
22.34	0.3277	44.15
22.62	0.4082	34.80
23.70	0.3620	21.64
24.40	0.3086	23.10
27.32	0.3867	19.59
29.42	0.3672	48.54
30.18	0.2353	100.00
31.60	0.3930	24.85
32.64	0.4986	19.59
32.86	0.4132	24.27
33.74	0.3090	23.10
36.40	0.5013	23.68
36.68	0.2893	40.06
39.82	0.3761	18.42
41.24	0.3869	16.37
42.62	0.3842	21.35
47.86	0.3147	15.79
48.36	0.3298	16.37
50.04	0.4852	18.13
50.44	0.3577	19.59
51.94	0.4781	24.27

A.4.6 Vinylferrocen - VFc

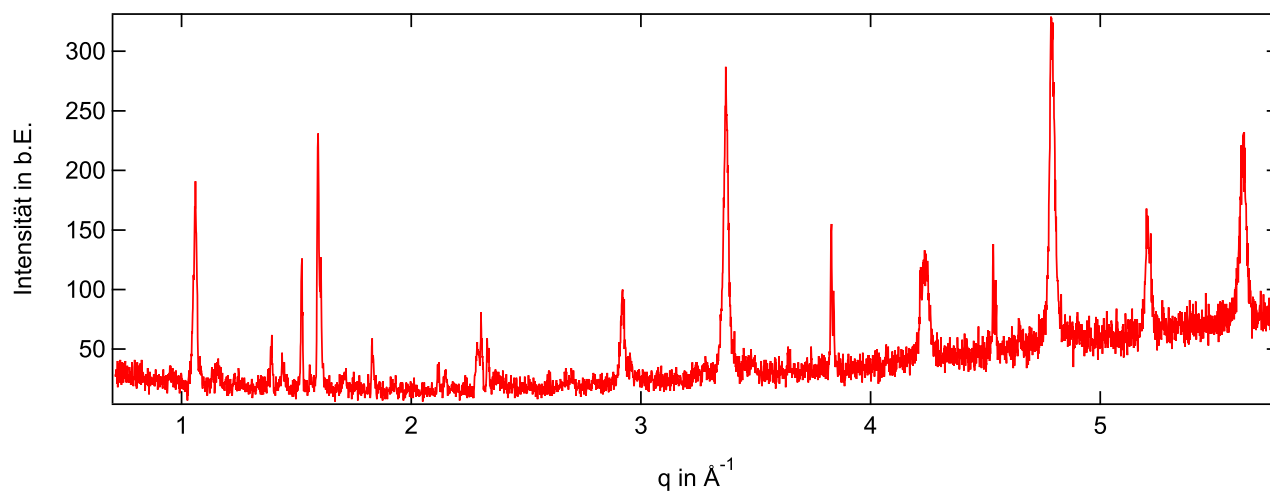


Tabelle A.6.: Positionen und Amplituden der größten Peaks des VFc

Peakposition in °	FWHM in °	Amplitude I/I_{\max} in %
14.06	0.3976	12.23
14.62	0.2605	16.59
14.94	0.2559	83.87
15.96	0.2633	14.12
16.26	0.6280	15.85
16.86	0.3214	10.38
17.36	0.2752	11.61
17.60	0.2528	13.34
19.66	0.2076	25.37
20.30	0.2687	18.53
21.54	0.1429	53.44
22.02	0.2705	13.63
22.54	0.1416	100.00
24.20	0.4406	10.35
25.68	0.3186	9.01
25.92	0.1741	22.32
30.14	0.1799	11.97
32.56	0.2693	18.63
32.80	0.2286	29.69
33.18	0.2002	19.73
55.98	0.1283	53.44
67.50	0.1347	38.87
67.68	0.1601	25.36

A.5 Tabelle des SQUID-Verstärkers

In der nachfolgenden Tabelle sind die Einstellungen des SQUID Verstärkers aufgelistet. Die Sensitivität des Verstärker kann über verschiedene *Range* und *Gain* Werte automatisch eingestellt werden. Dabei wird die Spannung der Josephsonbrücke soweit verstärkt, dass die maximale Sensitivität in verschiedenen Stufen beschränkt werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Messwerte bewegen sich, für die Diblock Copolymerproben, im unteren Bereich der Tabelle, unterhalb von 0,0625 emu.

Tabelle A.7.: Parameter des MPMS VU SQUID von Quantum Design. Die Kombinationen des *Range* und *Gain* Wertes und die daraus resultierenden Signalverstärkungen und maximalen Grenzen des messbaren magnetischen Momentes.

Sensitivity (emu)	Range Code	Range	Gain Code	Gain	Sensitivity Calibration factor (Volts/ $\mu\Phi$)
.000125	0	1x	3	10x	10.00x
.000250	0	1x	2	5x	5.00x
.000625	0	1x	1	2x	2.00x
.001250	0	1x	0	1x	1.00x
.002500	1	10x	2	5x	0.50x
.006250	1	10x	1	2x	0.20x
.012500	1	10x	0	1x	0.10x
.025000	2	100x	2	5x	0.05x
.062500	2	100x	1	2x	0.02x
.125000	2	100x	0	1x	0.01x
.250000	3	1000x	2	5x	0.005x
.625000	3	1000x	1	2x	0.002x
1.25000	3	1000x	0	1x	0.001x



Literaturverzeichnis

- [1] ABELES, F. : In: *Ann. Phys.* (1950), 596 S.
- [2] AKISHIN, P. A. ; RAMLIDI, N. G. ; BREDIKHINA, T. N.: Electron-diffraction study of the ferrocene molecule. In: *Journal of Structural Chemistry* 2 (1961), Nr. 4, S. 443–443
- [3] ALLMANN, R. ; KERN, A. : *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer, 2003
- [4] ALTMAN, I. S. ; PIKHITSA, P. V. ; KIM, Y.-J. ; CHOI, M. : Magnetism of adsorbed oxygen at low coverage. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Apr, S. 144410
- [5] ALTOMARE, A. : *EXPO 2014*. <http://wwwba.ic.cnr.it/content/expo>. Version: Aug. 2015
- [6] ALTOMARE, A. ; CUOCCI, C. ; GIACOVAZZO, C. ; MOLITERNI, A. ; RIZZI, R. ; CORRIERO, N. ; FALCICCHIO, A. : *EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data*. In: *Journal of Applied Crystallography* 46 (2013), Aug, Nr. 4, S. 1231–1235
- [7] ANASTASIADIS, S. H. ; RUSSELL, T. P. ; SATIJA, S. K. ; MAJKRZAK, C. F.: Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), S. 1852–1855
- [8] ANDO, Y. ; HIROIKE, T. ; MIYASHITA, T. ; MIYAZAKI, T. : Magnetic properties of ferrocenylmethylacrylate-N-dodecylacryl-amide copolymer Langmuir-Blodgett films. In: *Thin Solid Films* 350 (1999), Nr. 1, S. 232–237
- [9] APPEL, M. : *Ring Rotation in Ferrocene and Ferrocene-Containing Polymers*, TU Darmstadt, Diss., 2014
- [10] ARIMOTO, F. ; HAVEN, A. C. J.: Derivatives of Dicyclopentadienyliron. (1955), Nr. Xiii, S. 6295–9299
- [11] BABEL, D. ; WITTE, H. ; WEISS, A. : Magnetochemie, Grundlagen und Anwendungen. Verlag Chemie, Weinheim 1973. 281 Seiten. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 77 (1973), Nr. 9, S. 736 – 736
- [12] BAGUS, P. S. ; WALGREN, U. I. ; ALMLOF, J. : A theoretical study of the electronic structure of ferrocene and ferricinium: Application to Mössbauer isomer shifts, ionization potentials, and conformation. In: *The Journal of Chemical Physics* 64 (1976), Nr. 6
- [13] BELLAS, V. ; REHAHN, M. : Polyferrocenylsilane-based polymer systems. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 46 (2007), Jan., Nr. 27, S. 5082–104
- [14] BERNSTEIN, T. ; HERBSTEIN, F. H.: The crystal structure of ferricinium triiodide, (C₅H₅)₂FeI₃. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 24 (1968), Nr. 12, S. 1640–1645
- [15] BOHN, R. ; HAALAND, A. : The molecular structure of ferrocene Fe(C₅H₅)₂. In: *Journal of Organometallic Chemistry* (1965), S. 470
- [16] BORCHERT, U. ; LIPPRANDT, U. ; BILANG, M. ; KIMPFLE, A. ; RANK, A. ; PESCHKA-SÜSS, R. ; SCHUBERT, R. ; LINDNER, P. ; FÖRSTER, S. : pH-induced release from P2VP-PEO block copolymer vesicles. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 22 (2006), Nr. 13, S. 5843–7
- [17] BORDEN, W. ; DAVIDSON, E. : effects of electron repulsion in conjugated hydrocarbon diradicals. In: *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977), Nr. 14, S. 4587–4594
- [18] BRASLAU, A. ; DEUTSCH, M. ; PERSHAN, P. : Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity. In: *Physical review B* (1985)
- [19] BRASLAU, A. ; PERSHAN, P. ; SWISLOW, G. : Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity. In: *Physical review B* (1988)

- [20] BROCK, C. P. ; FU, Y. : Rigid-Body Disorder Models for the High-Temperature Phase of Ferrocene. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 53 (1997), Nr. 6, S. 928–938
- [21] CALVARIN, G. ; BERAR, J. : Etude par diffraction des rayons X sur poudre de la transition ordre-desordre du ferrocene Fe (C₅H₅)₂. In: *Journal of Applied Crystallography* 6 (1975), S. 380–385
- [22] CANESCHI, A. ; GATTESCHI, D. ; REY, P. : the chemistry and magnetic-properties of metal nitronyl nitroxide complexes. In: *Progress in inorganic chemistry* 39 (1991), S. 331–429
- [23] CARCIA, P. F. ; MEINHARDT, A. D. ; SUNA, A. : Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures. In: *Applied Physics Letters* 47 (1985), Nr. 2
- [24] CHOI, M. ; CHUNG, B. ; CHUN, B. ; CHANG, T. : Surface micelle formation of polystyrene-b-poly (2-vinyl pyridine) diblock copolymer at air-water interface. In: *Macromolecular Research* 12 (2004), Nr. 1, S. 127–133
- [25] COWELL, G. W. ; LEDWIDTH, A. ; WOODS, H. : Electron-transfer Oxidation of organic compounds with hexachlororantimonate. In: *J. Chem. Soc. B* (1970), Nr. 2, S. 227–231
- [26] DAVIS, F. ; HODGE, P. ; LIU, X.-H. ; ALI-ADIB, Z. : Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Poly(vinylpyridine)s Quaternized with Long-Chain Alkyl Halides. In: *Macromolecules* 27 (1994), Nr. 7, S. 1957–1963
- [27] DEHN, J. T. ; MULAY, L. N. : Electronics structure of metallocenes: Magnetic anisotropy measurements and molecular orbital descriptions of ferrocene and homologous molecules. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31 (1969), Nr. 10, S. 3095–3102
- [28] DUNITZ, J. D. ; ORGEL, L. E. : Bis-cyclopentadienyl Iron: a Molecular Sandwich. In: *Nature* 171 (1953), Nr. 4342, S. 121–122
- [29] DUNITZ, J. D. ; ORGEL, L. E. ; RICH, A. : The crystal structure of ferrocene. In: *Acta Crystallographica* 9 (1956), Apr., Nr. 4, S. 373–375
- [30] DURKEE, D. a. ; EITOUNI, H. B. ; GOMEZ, E. D. ; ELLSWORTH, M. W. ; BELL, a. T. ; BALSARA, N. P. : Catalysts from Self-Assembled Organometallic Block Copolymers. In: *Advanced Materials* 17 (2005), Nr. 16, S. 2003–2006
- [31] EBERSON, L. : *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*. Springer Science and Business Media, 2012
- [32] EDWARDS, J. W. ; KINGTON, G. L. : Thermodynamic properties of ferrocene. Part 2. Vapour pressure and latent heat of sublimation at 25°C by the effusion and thermistor manometer methods. In: *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962), S. 1323
- [33] EDWARDS, J. W. ; KINGTON, G. L. ; MASON, R. : The thermodynamic properties of ferrocene. Part 1. The low-temperature transition in ferrocene crystals. In: *Transactions of the Faraday Society* 56 (1960), S. 660
- [34] EILAND, P. F. ; PEPINSKY, R. : X-ray examination of iron biscyclopentadienyl. In: *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952), Nr. 19, S. 4971–4971
- [35] ENGELMANN, F. : Notizen: Magnetische Untersuchungen zur Struktur der Cyclopentadien-Verbindungen der Übergangsmetalle. In: *Zeitschrift für Naturforschung B* 8 (1953), Nr. 12, S. 778
- [36] FISCHER, E. O. ; PFAB, W. : Cyclopentadien-Metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen. In: *Z. Naturforschung*. (1952), Nr. 7, S. 377–379
- [37] FOUCHER, D. ; TANG, B. ; MANNERS, I. : Ring-opening polymerization of strained, ring-tilted ferrocenophanes: a route to high-molecular-weight poly (ferrocenylsilanes). In: *Journal of the American chemical society* (1992), Nr. 114, S. 6246–6248
- [38] FREEMAN, A. J. ; FU, C. L. : Strongly enhanced 2D magnetism at surfaces and interfaces (invited). In: *Journal of Applied Physics* 61 (1987), Nr. 8
- [39] FREEMAN, A. ; FU, C. : Magnetism and the electric and magnetic hyperfine interactions at transition-metal surfaces - Fe(110). In: *Journal of Applied Physics* 69 (1987)

-
- [40] FREEMAN, A. ; WANG, D. ; KRAKAUER, H. : Magnetism of surfaces and interfaces. In: *Journal of Applied Physics* 53 (1982)
- [41] FREEMAN, A. ; WU, R.-q. : Electronic structure theory of surface, interface and thin-film magnetism. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 100 (1991), Nr. 1-3, S. 497–514
- [42] FU, C. ; FREEMAN, A. : Structural, electronic, and magnetic-properties of au/cr/au(001) sandwiches - theoretical total-energy studies. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986)
- [43] FU, C. ; FREEMAN, A. : Electronic and magnetic-properties of the fcc fe(001) thin-films - fe/cu(001) and cu/fe/cu(001). In: *Phys. Rev. B* 35 (1987)
- [44] FU, C. ; FREEMAN, A. : Surface magnetism of the clean ni(111) surface and of a ni monolayer on cu(111). In: *Journal de Phys.* 49 (1988)
- [45] GALLEI, M. ; TOCKNER, S. ; KLEIN, R. ; REHAHN, M. : Silacyclobutane-Based Diblock Copolymers with Vinylferrocene , Ferrocenylmethyl Methacrylate , and. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* (2010), S. 889–896
- [46] GAY, J. G. ; RICHTER, R. : Spin Anisotropy of Ferromagnetic Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), Jun., Nr. 25, S. 2728–2731
- [47] GELFAND, M. ; FISHER, M. : Finite-size effects in fluid interfaces. In: *Physica A* 166 (1990), S. 1–74
- [48] GENNES, P. G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1978
- [49] GERMAN, E. ; DYATKINA, M. : Magnetic moments of some carborane analogs of ferrocene. In: *Journal of Structural Chemistry* 7 (1966), Nr. 6, S. 1966–1968
- [50] GEROGÉ, M. H. ; HAYES, G. F.: Free-radical polymerization of vinylferrocene. I. Kinetics. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 13 (1975), dec, Nr. 12, S. 2871–2871
- [51] GIBAUD, A. ; HAZRA, S. : X-ray reflectivity and diffuse scattering. In: *CURRENT SCIENCE-BANGALORE-* (2000), S. 1467–1477
- [52] GIBB, T. C.: Polarized Mossbauer absorption studies on single crystals of bis([small eta]-cyclopentadienyl)iron. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976), S. 1237–1242
- [53] GÓMEZ-DÍAZ, D. ; NAVAZA, J. M.: Surface Behavior of Aqueous Solutions of Pyrrolidine and Piperidine. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 49 (2004), Nr. 5, S. 1406–1409
- [54] GRAY, H. B. ; HENDRICKSON, D. N. ; SOHN, Y. S.: Magnetic Susceptibility Study of Various Ferricenium and Iron(III) Dicarbolide Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* 10 (1971), Nr. 8, S. 4–8
- [55] HAMLEY, I. ; PETERSEN, J. : In: *Journal of Applied Crystallography* (1994), 29–35 S.
- [56] HASHIMOTO, S. ; MATSUDA, H. ; OCHIAI, Y. : Recording experiments in magneto-optical disks using ultrathin Co/Pt and Co/Pd media. In: *Applied Physics Letters* 56 (1990), Nr. 11
- [57] HEISENBERG, W. : Zur Theorie des Ferromagnetismus. In: *Zeitschrift für Physik* 49 (1928), Nr. 9-10, S. 619–636
- [58] IAN, H. : *The Physics of Block Copolymers*. Oxford Science Publications, Cambridge, 1999
- [59] IWAMURA, H. ; INOUE, K. ; KOGA, N. : Tacticity versus dimension of the extended structures in the crystals of heterospin magnets made of transition-metal complexes with the poly(aminoxyl) radical. In: *new journal of chemistry* 22 (1998), Nr. 2, S. 201–210
- [60] KAGANER, V. ; MÖHWALD, H. ; DUTTA, P. : Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. In: *Reviews of Modern Physics* 71 (1999), Nr. 3, S. 779–819

- [61] KEALY, T. J. ; PAUSON, P. L.: A New Type of Organo-Iron Compound. In: *Nature* 168 (1951), Nr. 4285, S. 1039–1040
- [62] KIMELFELD, Y. ; SMIRNOVA, E. ; ALEKSANYAN, V. : The vibrational spectra of molecular crystals of ferrocene, ruthenocene, osmocene and nickelocene. In: *Journal of Molecular Structure* 19 (1973), Dez., S. 329–346
- [63] KLUG, H. ; LEROY, A. : *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley, 1974
- [64] KORSHAK, Y. ; MEDVEDEVA, T. ; OVCHINNIKOV, A. ; SPECTOR, V. : Organic polymer ferromagnet. In: *NATURE* 326 (1987), Nr. 6111, S. 370–372
- [65] KRASKA, M. : *Mesostrukturen an der Flüssigkeit/Gas Grenzfläche*, TU Darmstadt, Diss., 2012
- [66] KROHM, F. ; DIDZOLEIT, H. ; SCHULZE, M. ; DIETZ, C. ; STARK, R. W. ; HESS, C. ; STÜHN, B. ; BRUNSEN, A. : Controlling Polymerization Initiator Concentration in Mesoporous Silica Thin Films. In: *Langmuir* 30 (2014), Nr. 1, S. 369–379
- [67] LAI, J. C. ; ROUNSFELL, T. ; PITTMAN, C. U.: Free-radical homopolymerization and copolymerization of vinyl-ferrocene. In: *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 9 (1971), Nr. 3, S. 651–662
- [68] LAMMERTINK, R. G. H.: *Poly (ferrocenyldimethylsilanes) at the interface of chemistry and materials science: synthesis, structure-properties and thin film applications*. 2000
- [69] LAUS, G. ; WURST, K. ; STOLZ, W. ; SCHOTTENBERGER, H. : Crystal structure of iodoferrocene, Fe(C₅H₄I)(C₅H₅). In: *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 220 (2005), Nr. 1-4, S. 239–240
- [70] LE BAIL, A. : Monte Carlo indexing with McMaille. In: *Powder Diffraction* 19 (2012), Nr. 03, S. 249–254
- [71] LEE, J. ; FU, C. ; FREEMAN, A. : Electronic-structure and magnetism of metastable bcc co(001). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 62 (1986)
- [72] LEE, J. ; FU, C. ; FREEMAN, A. : Electronic-structure and surface magnetism of fcc co(001). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 75 (1988)
- [73] LI, C. ; FREEMAN, A. ; FU, C. : Electronic structure and magnetism of surfaces and interfaces: Selected examples. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 83 (1990), Nr. 1-3, S. 51–56
- [74] LODGE, T. P: Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 204 (2003), Nr. 2, S. 265–273
- [75] LUEKEN, H. ; LUEKEN, H. (Hrsg.): *Magnetochemie*. Teubner Studienbücher, 1999
- [76] MAESTRO, a. ; ORTEGA, F. ; RUBIO, R. G. ; RUBIO, M. a. ; KRÄGEL, J. ; MILLER, R. : Rheology of poly(methyl methacrylate) Langmuir monolayers: percolation transition to a soft glasslike system. In: *The Journal of chemical physics* 134 (2011), Nr. 10, S. 104704
- [77] MANRIQUEZ, J. ; YEE, G. ; MCLEAN, R. ; EPSTEIN, A. ; MILLER, J. : a room-temperature molecular organic based magnet. In: *science* 252 (1991), Nr. 5011, S. 1415–1417
- [78] MAO, X. ; SIMEON, F. ; ACHILLEOS, D. S. ; RUTLEDGE, G. C. ; HATTON, T. A.: Metallocene/carbon hybrids prepared by a solution process for supercapacitor applications. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), Nr. 42, S. 13120
- [79] MATHIS, R. ; SWEENEY, M. ; FOX, M. E.: Magnetic Anisotropy of Ferrocene. In: *The Journal of Chemical Physics* 41 (1964), Nr. 11, S. 3652–3653
- [80] McELFRESH, M. : *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Designs Magnetic properties measurement system*, 1994
- [81] MEIER, R. J. ; SCHINKEL, C. J. ; VISSER, A. de: Magnetisation of condensed oxygen under high pressures and in strong magnetic fields. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15 (1982), Febr., Nr. 5, S. 1015–1024

-
- [82] MERCK MILLIPORE: *Millipore Direct-Q 3 UV*
- [83] MILLER, J. : Organometallic- and organic-based magnets: New chemistry and new materials for the new millennium. In: *inorganic chemistry* 39 (2000), Nr. 20, S. 4392–4408
- [84] MILLER, J. ; CALABRESE, J. ; MCLEAN, R. ; EPSTEIN, A. : meso-(tetraphenylporphinato)manganese(iii)-tetracyanoethenide, [mniitpp]=circle-plus[tcne] circle-minus - a new structure-type linear-chain magnet with a tc of 18-k. In: *advanced materials* 4 (1992), Nr. 7-8, S. 498–501
- [85] MILLER, J. ; EPSTEIN, A. : organic and organometallic molecular magnetic-materials - designer magnets. In: *angewandte chemie-international edition in english* 33 (1994), Nr. 4, S. 385–415
- [86] MILLER, J. ; MANSON, J. : Designer magnets containing cyanides and nitriles. In: *accounts of chemical research* 34 (2001), Nr. 7, S. 563–570
- [87] MILLER, S. A. ; TEBBOTH, J. A. ; TREMAINE, J. F.: 114. Dicyclopentadienyliron. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1952), S. 632
- [88] MOMMA, K. ; F, I. : VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. In: *Journal of Applied Crystallography* 44 (1979)
- [89] MONROY, F. ; RIVILLON, S. ; ORTEGA, F. ; RUBIO, R. G.: Dilational rheology of Langmuir polymer monolayers: Poor-solvent conditions. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 1, S. 530
- [90] MORRISON, W. H. ; KROGSrud, S. ; HENDRICKSON, D. N.: Polarographic and magnetic susceptibility study of various biferrocene compounds. In: *Inorganic Chemistry* 12 (1973), Sept., Nr. 9, S. 1998–2004
- [91] MURAKAMI, Y. ; SUEMATSU, H. : Magnetic phase transition of oxygen monolayer films adsorbed on exfoliated graphite. In: *Surface Science* 242 (1991), Nr. 1-3, S. 211–214
- [92] NATTA, G. ; LONGI, P. ; NORDIO, U. : Alternating 2-vinylpyridine/ α -stilbazole copolymers. In: *Die Makromolekulare Chemie* 83 (1965), Nr. 1, S. 161–166
- [93] NEEL, L. : Propriétés magnétiques des ferrites, ferrimagnètes et antiferromagnétisme. In: *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1948), S. 137–198
- [94] NEEL, L. : Lanisotropie superficielle des substances ferromagnetiques. In: *compres rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences* 237 (1953), Nr. 23, S. 1468–1470
- [95] NÉEL, L. : Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. In: *J. Phys. Radium* 15 (1954), Nr. 4, S. 225–239
- [96] NELSON, A. : Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. In: *Journal of Applied Crystallography* 39 (2006), Nr. 2, S. 273–276
- [97] NEUSE, E. ; LOONAT, M. : Ferricenium Polyiodides. In: *Journal of Organometallic Chemistry* (1985), Nr. 286, S. 329–341
- [98] NGUYEN, M. T. ; DIAZ, A. F. ; DEMENT'EV, V. V. ; PANNELL, K. H.: High molecular weight poly(ferrocenediyl-silanes): synthesis and electrochemistry of $[-(C_5H_4)Fe(C_5H_4)SiR_2-]_n$, R = Me, Et, n-Bu, n-Hex. In: *Chemistry of Materials* 5 (1993), Nr. 10, S. 1389–1394
- [99] NUYKEN, O. ; BURKHARDT, V. ; HIIBSCH, C. : Anionic homo- and block copolymerization of vinyl- ferrocene. In: *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997), S. 3353–3363
- [100] OGASAHARA, K. ; SORAI, M. ; SUGA, H. : New Finding of a Stable Low-Temperature Phase in Ferrocene Crystal. In: *Chemical Physics Letters* 68 (1979), S. 457–460
- [101] OGASAHARA, K. ; SORAI, M. ; SUGA, H. : Thermodynamic Properties of Ferrocene Crystal. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 71 (2011), Nr. 3-4, S. 189–211

-
- [102] OHNISHI, S. ; FREEMAN, A. ; WEINERT, M. : surface magnetism of fe(001). In: *PHYSICAL REVIEW B* 28 (1983), Nr. 12, S. 6741–6748
- [103] PARRATT, L. : Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *PHYSICAL REVIEW* 95 (1954), Nr. 2, S. 359–369
- [104] PAUFLER, P. : R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0–19–855577–6. In: *Crystal Research and Technology* 30 (1995), Nr. 4, S. 494–494
- [105] PETERSON, I. R.: Langmuir-Blodgett films. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 23 (1990), Nr. 4, S. 379–395
- [106] POSSELT, D. ; BADUR, W. ; STEINER, M. M. ; BAUMGARTEN, M. : The magnetic properties of ferrocene based macromolecules. In: *Synthetic metals* 57 (1993), Nr. 2-3, S. 3299–3304
- [107] QUANTUM DESIGN: *Oxygen Contamination*, 1997
- [108] QUIROZ-GUZMAN, M. ; BROWN, S. N.: Tris(4-bromophenyl)aminium hexachloridoantimonate ('Magic Blue'): a strong oxidant with low inner-sphere reorganization. In: *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications* 66 (2010), Jul., Nr. Pt 7, S. m171–3
- [109] RAJCA, A. ; UTAMAPANYA, S. ; XU, J. : control of magnetic-interactions in polyarylmethyl triplet diradicals using steric hindrance. In: *journal of the american chemical society* 113 (1991), Nr. 24, S. 9235–9241
- [110] RAJCA, A. ; WONGSRIRATANAKUL, J. ; RAJCA, S. : Magnetic ordering in an organic polymer. In: *SCIENCE* 294 (2001), Nr. 5546, S. 1503–1505
- [111] RAJCA, A. ; WONGSRIRATANAKUL, J. ; RAJCA, S. : Organic spin clusters: Macrocyclic-macrocyclic polyarylmethyl polyradicals with very high spin $S=5-13$. In: *journal of the american chemical society* 126 (2004), Nr. 21, S. 6608–6626
- [112] RAJCA, S. ; RAJCA, A. ; WONGSRIRATANAKUL, J. ; BUTLER, P. ; CHOI, S. : Organic spin clusters. A dendritic-macrocyclic poly(arylmethyl) polyradical with very high spin of $S=10$ and its derivatives: Synthesis, magnetic studies, and small-angle neutron scattering. In: *journal of the american chemical society* 126 (2004), Nr. 22, S. 6972–6986
- [113] ROBINSON, K. ; LAWRENCE, N. : A Vinylanthracene and Vinylferrocene-Containing Copolymer: A New Dual pH/Sulfide Sensor. In: *Electroanalysis* 18 (2006), Apr., Nr. 7, S. 677–683
- [114] ROE, R.-J. : *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford Press, 2000
- [115] ROEMER, M. ; NIJHUIS, C. A.: Syntheses and purification of the versatile synthons iodoferrocene and 1,1'-diiodoferrocene. In: *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* 43 (2014), Nr. 31, S. 11815–8
- [116] ROJAS-AGUILAR, A. ; OROZCO-GUAREÑO, E. ; MARTÍNEZ-HERRERA, M. : An experimental system for measurement of enthalpies of sublimation by d.s.c. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 33 (2001), Nr. 10, S. 1405–1418
- [117] ROMANOV, A. S. ; MULROY, J. M. ; KHRUSTALEV, V. N. ; ANTIPIN, M. Y. ; TIMOFEEVA, T. V.: Monohalogenated ferrocenes $C(5)H(5)FeC(5)H(4)X$ ($X = Cl, Br$ and I) and a second polymorph of $C(5)H(5)FeC(5)H(4)I$. In: *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications* 65 (2009), Nr. Pt 11, S. m426–30
- [118] RÖSCH, N. ; JOHNSON, K. : An SCF $X\alpha$ scattered-wave calculation for ferrocene. In: *Chemical Physics Letters* 24 (1974), Jan., Nr. 2, S. 179–184
- [119] RÜTTIGER, C. ; APPOLD, M. ; DIDZOLEIT, H. ; EILS, A. ; DIETZ, C. ; STÜHN, B. ; GALLEI, M. : *A Synthesis Route Towards Metallopolymer Grafted Block Copolymers*. – (to be published)
- [120] SANYAL, M. ; SINHA, S. ; HUANG, K. ; OCKO, B. : X-ray-scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface. In: *Physical review letters* (1991)

-
- [121] SEIBOLD, E. A. ; SUTTON, L. E.: Structure of Ferrocene. In: *The Journal of Chemical Physics* 23 (1955), Nr. 10, S. 1967
- [122] SHUSTOROVICH, E. M. ; DYATKINA, M. E.: The electronic structure of ferrocene. In: *Journal of Structural Chemistry* 7 (1967), Nr. 1, S. 140–141. – ISSN 00224766
- [123] SOHN, Y. S. ; HENDRICKSON, D. N. ; GRAY, H. B.: Electronic structure of ferricenium ion. In: *Journal of the American Chemical Society* 92 (1970), Nr. 10, S. 3233–3234
- [124] SPORER, C. ; RUIZ-MOLINA, D. ; WURST, K. ; KOPACKA, H. ; VECIANA, J. ; JAITNER, P. : Ferrocene substituted nitronyl nitroxide and imino nitroxide radicals. Synthesis, X-ray structure and magnetic properties. In: *Journal of Organometallic Chemistry* 637-639 (2001), Nr. 0, S. 507–513
- [125] SWARUP, S. ; NIGAM, A. N.: X-ray diffraction studies of some inorganic polymers. In: *Acta Polymerica* 40 (1989), Dez., Nr. 12, S. 747–749
- [126] TAKUSAGAWA, F. ; KOETZLE, T. : A neutron diffraction study of the crystal structure of ferrocene. In: ... *B: Structural Crystallography and Crystal ...* (1979), Nr. 1976, S. 1068–1074
- [127] TEBBE, K.-F. ; BUCHEM, R. : The Most Iodine-Rich Polyiodide Yet: FeI₂9. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 36 (1997), Nr. 12, S. 1345–1346
- [128] TERAOKA, I. : *Polymer Solutions*. Bd. 3. 2002
- [129] TOGNI, A. : Ferrocene-Containing Charge-Transfer Complexes. Conducting and Magnetic Materials. In: *Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (1995)
- [130] TOLAN, M. : *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Bd. 148. 1998. – 195 S.
- [131] WAIN, A. J. ; STREETER, I. ; THOMPSON, M. ; FIETKAU, N. ; DROUIN, L. ; FAIRBANKS, A. J. ; COMPTON, R. G.: Voltammetric and Electrochemical ESR Studies of Oxidation Reactions Mediated by Tris(4-bromophenyl)amine in Acetonitrile. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Nr. 6, S. 2681–2691
- [132] WERNER, H. : At least 60 years of ferrocene: the discovery and rediscovery of the sandwich complexes. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 51 (2012), Nr. 25, S. 6052–8
- [133] WILKINSON, G. ; ROSENBLUM, M. ; WHITING, M. C. ; WOODWARD, R. B.: the structure of iron bis-cyclopentadienyl. In: *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952), Nr. 8, S. 2125–2126
- [134] WORMINGTON, M. : Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. In: *Fellows of the Royal Society* (1999), S. 2827–2848
- [135] XU, J. ; BELLAS, V. ; JUNGnickel, B. ; StÜHN, B. ; REHAHN, M. : Equilibrium Melting Temperature of Poly(ferrocenyl dimethylsilane) in Homopolymers and Lamellar Diblock Copolymers with Polystyrene. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 211 (2010), Nr. 11, S. 1261–1271
- [136] XU, J. ; BELLAS, V. ; JUNGnickel, B. ; StÜHN, B. ; REHAHN, M. : Equilibrium Melting Temperature of Poly(ferrocenyl dimethylsilane) in Homopolymers and Lamellar Diblock Copolymers with Polystyrene. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 211 (2010), Nr. 11, S. 1261–1271
- [137] YONEDA, Y. : Anomalous surface reflection of X rays. In: *Physical review* (1963)
- [138] ZIJLSTRA, H. : Permanent magnet theory. In: *Ferromagnetic materials* 3 (1982), S. 37–103



Veröffentlichungen

- 1 DIDZOLEIT HAIKO, STOREK MICHAEL, GAINARU CATALIN, GEIL BURKHARD, BÖHMER ROLAND. Dynamics of Glass Forming Ammonia Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (2013), 12157-12163.
- 2 ELBERT JOHANNES, DIDZOLEIT HAIKO, FASEL CLAUDIA, IONESCU EMANUEL, RIEDEL RALF, STÜHN BERND, GALLEI MARKUS. Surface-Initiated Anionic Polymerization of 1-Silaferrocenophanes for the Preparation of Colloidal Pre-ceramic Materials. *Macromolecular Rapid Communications* (2014)
- 3 ELBERT JOHANNES, GALLEI MARKUS, RÜTTIGER CHRISTIAN, BRUNSEN ANNETTE, DIDZOLEIT HAIKO, STÜHN BERND, REHAHN MATTHIAS. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **32** (2013), 270-275.
- 4 ELBERT JOHANNES, KROHM FABIO, RÜTTIGER CHRISTIAN, KIENTLE SANDRA, DIDZOLEIT HAIKO, BALZER BIZAN, HUGEL THORSTEN, STÜHN BERND, GALLEI MARKUS, BRUNSEN ANNETTE. Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Advanced Functional Materials* **24** (2014), 1591- 1601.
- 5 ELBERT JOHANNES, DIDZOLEIT HAIKO, FASEL CLAUDIA, IONESCU EMANUEL, RIEDEL RALF, STÜHN BERND, GALLEI MARKUS. Surface- Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrocenophanes for the Preparation of Colloidal Pre-ceramic Materials. *Macromolecular Rapid Communications* **36** (2015), Nr. 7, 597-603.
- 6 ELBERT JOHANNES, KROHM FABIO, RÜTTIGER CHRISTIAN, KIENTLE SANDRA, DIDZOLEIT HAIKO, BALZER BIZAN, HUGEL THORSTEN, STÜHN BERND, GALLEI MARKUS, BRUNSEN ANNETTE. Thin Films: Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating (Adv. Funct. Mater. 11/2014). *Advanced Functional Materials* **24** (2014), 1493-1493.
- 7 FREY MATTHIAS , DIDZOLEIT HAIKO, GAINARU CATALIN, BÖHMER ROLAND. Dynamics in Glass Forming Sulfuric and Nitric Acid Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (2013), 12164-12174.
- 8 KROHM FABIO, DIDZOLEIT HAIKO, SCHULZE MARCUS, DIETZ CHRISTIAN, STARK ROBERT, HESS CHRISTIAN, STÜHN BERND, BRUNSEN ANNETTE. Controlling Polymerization Initiator Concentration in Mesoporous Silica Thin Films. *Langmuir* **30** (2014), 369-379.
- 9 MAZUROWSKI MARKUS, GALLEI MARKUS, LI JIANJUAN, DIDZOLEIT HAIKO, STÜHN BERND, REHAHN MATTHIAS. Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **45** (2012), 8970-8981.
- 10 PICCO AGUSTIN, KRASKA MARTIN, DIDZOLEIT HAIKO, APPEL CHRISTIAN, SILBESTRI GUSTAVO, AZZARONI OMAR, STÜHN BERND, GEOLIN MARCELLO. On the Supramacromolecular Structure of Core-Shell Amphiphilic Macromolecules Derived from Hyperbranched Polyethyleneimine. *Journal of Colloid and Interface Science* **436** (2014), 243-250.
- 11 RÜTTIGER CHRISTIAN, PFEIFER VICTOR, RITTSCHER VALENTINA, STOCK DAVID, SCHEID DANIEL, VOWINKEL STEFFEN, ROTH FELIX , DIDZOLEIT HAIKO, STÜHN BERND, ELBERT JOHANNES, IONESCU EMANUEL, GALLEI MARKUS. One for all: Cobalt-Containing Polymethacrylates for Magnetic Ceramics, Block Copolymerization, Unexpected Electrochemistry, and Stimuli-Responsiveness *Polymer Chemistry to be published*
- 12 SILIES LAURA, DIDZOLEIT HAIKO, HESS CHRISTIAN, STÜHN BERND, ANDRIEU-BRUNSEN ANNETTE. Mesoporous Thin Films, Zwitterionic Monomers, and Iniferter-Initiated Polymerization: Polymerization in a Confined Space. *Chemistry of Materials* (2015)



Lebenslauf

Akademische Ausbildung

Feb. 2016	Promotion
Jan. 2011 – Feb. 2016	Promotionsstudium an der TU Darmstadt
Jun. 2010	Abschluss als Diplom-Physiker
Okt. 2005 – Jun. 2010	Studium der Physik an der TU Dortmund
Jul. 1990 – Jul. 2004	Schulische Ausbildung mit allgemeiner Hochschulreife; Abitur am Geschwister Scholl Gymnasium Wetter (Ruhr)